

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO
CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

**MODIFICAÇÃO DA SUPERFÍCIE DE FILMES
DE PMMA VIA POLIMERIZAÇÃO POR
PLASMA DE CHF_3**

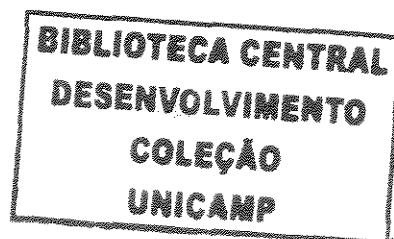
Autor: Eng^a Virgínia Mansanares Giacon

Orientador: Prof. Dr. Julio Roberto Bartoli

Dissertação de Mestrado apresentada à
Faculdade de Engenharia Química da
Universidade Estadual de Campinas
para a obtenção do título de Mestre em
Engenharia.

Campinas – São Paulo

Julho de 2004



UNIDADE	BC
Nº CHAMADA	T/UNICAMP
	G346m
V	EX
TOMBO BC/	65772
PROC.	16-86-05
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	1,00
DATA	30/9/05
Nº CPD	

Bab - ID 365872

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

G346m Giacon, Virginia Mansanares
Modificação da superfície de filmes de PMMA via
polimerização por plasma de CHF_3 / Virginia
Mansanares Giacon. --Campinas, SP: [s.n.], 2004.

Orientador: Julio Roberto Bartoli
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Filmes finos – Propriedades óticas. 2. Plasma
(Gases ionizados). 3. Polimerização em plasma. 4.
Polímeros – Propriedades óticas. 5. Plasma de baixa
temperatura. I. Bartoli, Julio Roberto. II. Universidade
Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia
Química. III. Título.

Título em Inglês: Surface modification of PMMA films by CHF_3 plasma
polymerization

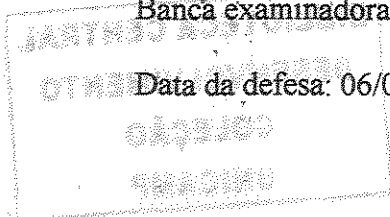
Palavras-chave em Inglês: Thin films optical properties, Plasma, Plasma
polymerization, Polymers optical properties e Plasmas low
temperature

Área de concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais

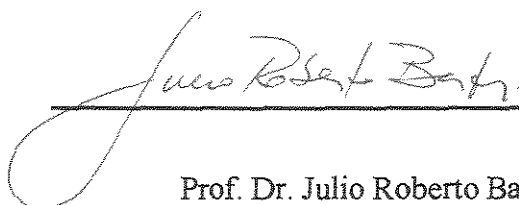
Titulação: Mestre em Engenharia Química

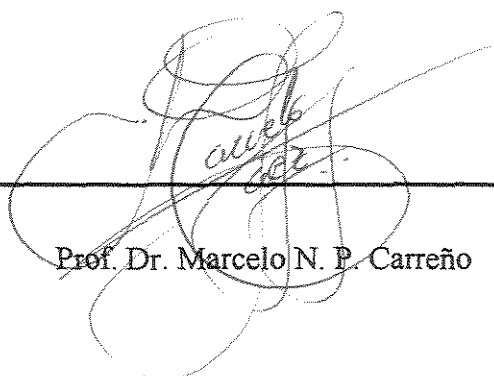
Banca examinadora: Marcelo Nelson Paez Carreño e João Sinezio de Carvalho
Campos

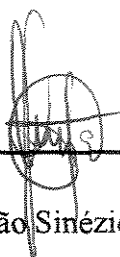
Data da defesa: 06/07/2004



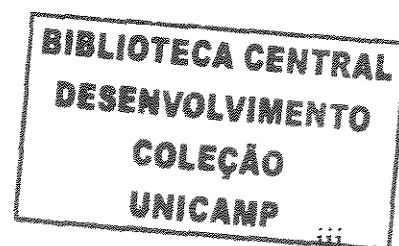
Dissertação de Mestrado defendida por Virginia Mansanares Giacon e aprovada em 06 de julho de 2004 pela banca examinadora constituída pelos doutores:


Prof. Dr. Julio Roberto Bartoli

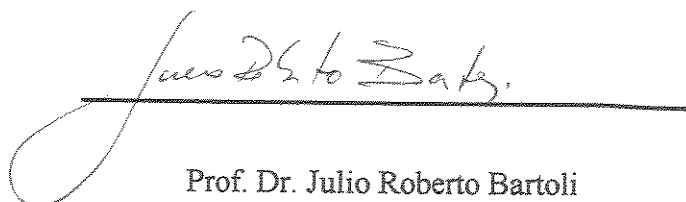

Prof. Dr. Marcelo N. P. Carreño


Prof. Dr. João Sinézio de C. Campos

200521628



Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química.



Handwritten signature of Julio Roberto Bartoli, written in cursive script, positioned above a horizontal line.

Prof. Dr. Julio Roberto Bartoli

À Júlia, Dorotheu e Rosária

AGRADECIMENTOS

Meus sinceros agradecimentos:

Ao meu orientador Dr Júlio Roberto Bartoli pela orientação, dedicação e principalmente pela oportunidade.

Aos técnicos, Tereza, Rodolfo, Rita, João, pelo auxílio dado para realização desse trabalho.

Aos laboratórios de Física de Polímeros (DTP/FEQ), de Microeletrônica (LME/PSI/EPUSP), de Sistemas Integráveis (LSI/PSI/EPUSP) e Laboratório de Tensoativos e Polímeros (IQ/USP) pela infra-estrutura fornecida.

Ao laboratório de Física da Unicamp pelas análises de AFM, em especial ao João Hermes.

À prof. Ana Maria Botelho do Rego do Centro de Química-Física Molecular, Complexo Interdisciplinar, IST, Lisboa – Portugal, pelas análises de ESCA.

Aos amigos Antônio, Emerson, Noelli, Fabrício, Ângela, Pablo, Gilvan, Júnior, Viktor, Nelisa, Romi, Ernesto, André, Juliano, Maria José, Daniele e Eduardo pela ajuda e amizade.

À Maria pela paz e tranquilidade.

Ao meu irmão, Marco Aurélio, à Shirley e ao Paulo por serem exemplos de determinação.

“Seja tudo de todas as maneiras,
tenha todas as opiniões.
Surpreendas a si mesmo pela suprema
maleabilidade do espírito
e ame as coisas como Deus”

Fernando Pessoa

RESUMO

Materiais poliméricos são alternativas aos materiais inorgânicos na fabricação de dispositivos ópticos como guias de ondas e fibras ópticas (POF) para transmissão de luz ou sinal. Isso porque, a estrutura molecular dos polímeros pode ser modelada com versatilidade, contribuindo para obter materiais com índices de refração (η) distintos, baixo custo e fácil processamento. Esses dispositivos são constituídos basicamente de um núcleo e uma camada externa, casca ou *cladding*. Os materiais para casca são usualmente à base de polímeros fluorados. Neste trabalho estudou-se a modificação de superfície de filmes de poli (metacrilato de metila), PMMA, utilizando-se a técnica de Polimerização por Plasma de gás fluorado. Filmes de PMMA com espessuras de 60 μm foram obtidos por *spin coating* a partir de uma solução de MIBK e Xileno (30% em massa de PMMA). Seguindo dois planejamentos fatoriais, em diferentes condições de pressão (0,5 a 2 torr) e potência (60 a 150 W), os filmes foram expostos ao plasma de CHF_3 . As superfícies desses filmes foram caracterizadas através de espectroscopia no infravermelho (FTIR/ATR), ângulo de contato de molhamento, microscopia de força atômica (AFM), espectroscopia XPS e análise gravimétrica. A fluoração da superfície dos filmes de PMMA expostos ao plasma foi confirmada por análises de XPS (razão atômica F/C=1,12) e pelo aumento do ângulo de contato de 70°(PMMA original) para 100°. O planejamento fatorial mostrou que a pressão é um fator significativo (95% confiança) no seu nível mínimo (0,5 torr) para aumentar o ângulo de contato. Análises via FTIR-ATR mostraram alterações nas intensidades de absorção dos grupos C=O e C-O do PMMA, diminuindo significativamente a razão C=O/C-O após o plasma. Análises de AFM mostraram um tolerável aumento da rugosidade da superfície dos filmes após o tratamento. A espessura da camada fluorada, estimada por gravimetria, foi de aproximadamente 0,11 μm . Essa camada deve apresentar um índice de refração menor que o PMMA, inferido pelo alto teor de flúor na superfície dos filmes, determinado pelas análises XPS.

Palavras-chave: poli (metacrilato de metila), fluoração por plasma, filmes ópticos poliméricos.

ABSTRACT

Polymeric materials are alternative to inorganic materials for production of optical devices as waveguides and optical fibers (POF) for light transmission. This because the molecular structure of polymers can be versatile modeled, giving materials with different refractive indices, low cost and easy processing. These devices are basically consisted by core with an external layer, cladding, of low refractive index (η) allowing light propagation into the core. The cladding materials are usually made of fluorinated polymers. In this work the surface modification of Poly (methylemethacrylate), PMMA, was studied using the plasma polymerization technique. Polymeric films of 60 μm thickness were obtained by spin coating using a solution of MIBK and Xylene (30 wt% PMMA). The films were exposed to CHF_3 plasma. The processing conditions followed two factorial experimental designs for gas pressure (0.5 - 2 torr) and plasma power (60 – 120 W). The surfaces of the films were characterized using infrared spectroscopy (FTIR/ATR), contact angle of wetting, atomic force microscopy, XPS spectroscopy and gravimetry. The surface fluorination of PMMA films was confirmed by XPS analysis and also inferred due to the increase on contact angle from 70° (PMMA original) to 100° . The factorial analysis indicated that pressure is a significant factor to increase the contact angle at the lower level 0.5 torr (95% of confidence). FTIR/ATR analysis showed significant alteration on the absorbance intensity of the C=O/C-O groups after plasma. AFM topography analysis showed a tolerable increase on roughness of the surface of plasma exposed films. The thickness of the fluorinated layer was approximately 0.11 μm (estimated by gravimetry). This fluorinated layer should have lower refractive index than the PMMA, due to the high fluorine content on the film surface (F/C ratio), measured by XPS analysis.

Key words: poly (methylemethacrylate), plasma fluorination, polymeric optical films.

TRABALHOS APRESENTADOS

1- BARTOLI, J. R., GIACON, V. M., CABO, L. P., CAMPOS, J. S. C., CARREÑO, M. N. Factorial analysis of plasma fluorination process of PMMA spin-coated films. XVI Convegno Italiano di Scienza e Tecnologia delle Macromolecole, 22-25 Settembre 2003, Pisa, Italy.

2- BARTOLI, J. R., CARREÑO, M. N., BOTELHO, A. M. R., ARASHIRO, E., GIACON, V. M., CABO, L. P. Surface modification of PMMA films by CHF_3 plasma polymerization. 3rd International IEEE Conference on Polymers and Adhesives in Microelectronics and Photonics, 21-23 October 2003, Montreux, Switzerland.

3- GIACON, V. M., BARTOLI, J. R., CABO, L., ARASHIRO, E., CARREÑO, M. N., REGO, A. M. B. Modificação da superfície de filmes de PMMA via polimerização por plasma de CHF_3 . 7º Congresso Brasileiro de Polímeros, 9-14 Novembro 2003, Belo Horizonte – MG, Brasil.

SUMÁRIO

NOMENCLATURA E ABREVIACÕES	XIII
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	15
CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1. Materiais Poliméricos Utilizados em Guias de Ondas e Fibras Ópticas.	18
2.2 Técnicas de Modificação de Superfície	18
2.2.1 Tratamento por Plasma	20
2.2.1.1 Plasmas de Flúorcarbonos	22
2.2.1.2 Efeitos dos Parâmetros do Processo por Plasma	25
2.2.1.2.1 Efeito do Tipo de Mistura Gasosa	25
2.2.1.2.2 Efeito da Vazão	26
2.2.1.2.3 Efeito da Potência Elétrica	26
2.2.1.2.4 Efeito da Pressão	27
2.2.1.2.5 Efeito da Temperatura do Substrato	27
2.2.1.2.6 Efeito do Tipo de Substrato	27
2.3 Técnicas de Caracterização	28
2.3.1 Espectroscopia no Infravermelho (FTIR/ATR)	29
2.3.2 Análise de Ângulo de Contato	30
2.3.3 Microscopia de Força Atômica (AFM)	32
2.3.4 Espectroscopia XPS/ESCA:	34
CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS	37
3.1 Materiais	37
3.1.1. Poli (metacrilato de metila) – PMMA	37
3.1.2 Solventes	38
3.1.2.1 Metil isobutil cetona – MIBK	38
3.1.2.2 Xileno	38
3.1.3 Substrato	39
3.1.4 Gás	39
3.2 Métodos	39
3.2.1 Preparação dos Filmes de PMMA	39
3.2.1.1 Secagem do PMMA	39
3.2.1.2 Preparação da Solução	40
3.2.1.3 Técnica Usada para Deposição do Polímero	41
3.2.2 Preparação das Amostras: corte das lâminas	42
3.2.3 Processo de Fluoração no Reator de Plasma	43
3.2.4 Caracterização Físico-Química dos Filmes	45
3.2.4.1 Medidas das Espessuras dos Filmes.	45

3.2.4.2 Espectroscopia de Infravermelho (FTIR/ATR)	46
3.2.4.3 Análise de Ângulo de Contato	46
3.2.3.4 Microscopia de Força Atômica (AFM)	46
3.2.3.5 Espectroscopia XPS/ESCA	47
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES	48
4.1 Secagem do PMMA	48
4.2 Caracterização das Espessuras dos Filmes de PMMA	49
4.2.1 Micrometria	49
4.2.2 Gravimetria	49
4.3. resultados das Caracterizações Físico-Químicas	50
4.3.1 Primeiro Planejamento Experimental (1° FED)	50
4.3.1.1 Ângulo de Contato	51
4.3.1.2 Espectroscopia FTIR/ATR	54
4.3.2 Segundo Planejamento Experimental (2° FED)	58
4.3.2.1 Ângulo de Contato	58
4.3.2.2 Análises por Espectrometria FTIR/ATR	61
4.4 Experimento adicional: tempo de processo 4 minutos.	63
4.5 Análises de Microscopia de Força Atômica (AFM)	66
4.6 Análises por Espectroscopia ESCA	67
CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES	70
CAPÍTULO 6 - SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	72
CAPÍTULO 7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	73
APÊNDICE A	79
APÊNDICE B	83

NOMENCLATURA E ABREVIações

Símbolo	Descrição
τ	Título
h	Constante de Planck
$h\nu$	Energia do fóton
ν	Frequência
η	Índice de refração
η_c	Índice de refração do cristal
η_s	Índice de refração da amostra
θ	Ângulo de incidência
$\Sigma\Delta_I$	Volume de Van der Waals da unidade repetitiva do polímero
ϕ_{sp}	Função de trabalho do espectrômetro
λ	Comprimento de onda (mm)
δ	Parâmetro de solubilidade ($J^{1/2}cm^{-3/2}$)
AFM	Microscopia de força atômica (<i>atomic force microscopy</i>)
ATR	Reflectancia total atenuada (<i>attenuated total reflectance</i>)
df	Grau de liberdade (<i>degree of freedom</i>)
dp	Profundidade de penetração (<i>depth of penetration</i>)
BE	Energia de ligação (<i>binding energy</i>)
ESCA	Análise química por espectroscopia de elétron (<i>electron spectroscopy for chemical analysis</i>)
FED	Planejamento experimental fatorial (<i>factorial experimental design</i>)
FTIR	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>)

KE	Energia cinética (<i>kinetic energy</i>)
MIBK	Metil isobutil cetona
AN	Abertura numérica
N _A	Número de Avogadro
p	Pressão (torr)
P	Potência (W)
PC	Poli (carbonato)
PE	Poli (etileno)
PI	Poli (amida)
PMMA	Poli (metacrilato de metila)
POF	Fibra óptica polimérica (<i>polymeric optical fiber</i>)
PPFM	Monômeros fluorados polimerizados por plasma (<i>plasma polymerized fluorinated monomers</i>)
PS	Poli (estireno)
PTFE	Poli (tetrafluoroetileno)
PVDF	Poli (fluoreto de vinilideno)
rpm	Rotações por minuto
Tg	Temperatura de transição vítrea (<i>glass transition temperature</i>)
U.R.	Umidade relativa
XPS	Espectroscopia de fotoelectrón por raios-X (<i>x-ray photoelectron spectroscopy</i>)

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Guias de ondas e fibras ópticas são dispositivos ópticos capazes de confinar e guiar a luz, através da reflexão interna total, de acordo com a lei de Snell (BORN, M., WOLF, E., 1980). A estrutura desses dispositivos é basicamente constituída por uma região central (núcleo) e uma região externa (casca ou *cladding*), ou seja, formada por materiais com diferentes propriedades ópticas, sendo que o índice de refração (η) do núcleo deve ser maior que o η da casca. Quanto maior a diferença entre os índices de refração, maior será a abertura numérica - $AN = [(\eta_{\text{núcleo}})^2 - (\eta_{\text{casca}})^2]^{1/2}$ e grandes aberturas numéricas são desejáveis em dispositivos ópticos por proporcionarem um aumento da captação de luz, fazendo com que haja menor penetração de ondas evanescentes (ondas que não se propagam) na casca e assim proporcionado uma diminuição da atenuação (REFI, J. J., 1991).

As estruturas ópticas podem ser formadas por sílica ou materiais poliméricos. Estruturas poliméricas têm sido fabricadas com AN entre 0,30 a 0,50, enquanto nas estruturas de sílicas a AN é de 0,14 (GIOZZA, F.W., 1991). As estruturas de sílica apresentam as melhores características ópticas como meio de propagação da luz, no entanto, o seu baixo limite elástico não permite uma adequada flexibilidade dessas estruturas, a não ser que o diâmetro seja bem reduzido, o que causa problemas de manuseio e como consequência aumento do custo das instalações. Um exemplo de dimensão de fibra óptica de sílica é o diâmetro total 125 μm e diâmetro de núcleo de 62,5 μm , ou seja, uma relação 1/4 entre espessura de casca e diâmetro total da fibra (EMSLIE, C., 1988). Por outro lado, estruturas poliméricas caracterizam-se por grande flexibilidade mecânica e pela alta tolerância nas conexões e acoplamentos em razão de suas dimensões relativamente maiores, por exemplo, diâmetro externo de 1.000 μm e diâmetro de núcleo 980 μm , ou seja, uma relação 1/100 entre espessura da casca e o diâmetro total (KOIKE, Y., 1992).

No entanto, os materiais poliméricos apresentam altas perdas de transmissão, limitando sua aplicabilidade em dispositivos ópticos. Essas perdas são tipicamente superiores a 100 dB/Km no comprimento de onda de 650 nm, limitando consideravelmente

as distâncias nas transmissões de sinais em comparação com fibras convencionais de sílica, que podem apresentar 0,58 dB/km a 1.300 nm, (KOIKE, Y., 1998). Essas perdas estão relacionadas à fenômenos intrínsecos ao material, como espalhamento *Rayleigh* (flutuações microscópicas de densidade do material) e absorção na região do infravermelho (vibrações da ligação C-H). Também podem ocorrer devido à fenômenos extrínsecos, como contaminantes e processo de fabricação (flutuações de diâmetro e irregularidades na interface núcleo-casca).

Para o uso de materiais poliméricos em dispositivos ópticos, o material do núcleo deve ser de alta pureza, pois as perdas por atenuação são determinadas quase que exclusivamente pelas propriedades desse material. No caso de uma FOP, o campo óptico não é muito penetrante no *cladding*, portanto não há necessidade desse material apresentar uma qualidade óptica de grau tão alto. Porém, é necessário que esse material apresente um índice de refração menor, quando comparado ao material utilizado para o núcleo. E quanto maior essa diferença maior será a abertura numérica (JOUANNET, D., 1997).

A opção pelo PMMA, nesse estudo, foi devido ao seu amplo uso na confecção de fibras ópticas poliméricas e guias de onda (WHITE, V., 1995). O PMMA pode ser utilizado como núcleo ou ainda como casca em guias de onda com núcleo de poliamida (LI, Y., 2001). Esse polímero também pode ser utilizado na confecção de filmes finos para estudos de modificação de superfície (BRUNNER, S., 1996; CHOI, H.W., 2000; WINZELL, T., 2001).

Este trabalho prossegue as pesquisas iniciadas nos laboratórios (LME e LSI) do Depto. de Engenharia de Sistemas e no Depto. de Engenharia de Materiais da EPUSP (Bartoli, 1998). Verificou-se, nesses estudos, a viabilidade do processo de plasma de flúorcarbonos para modificar as propriedades ópticas superficiais do PMMA, utilizando uma mistura gasosa de $\text{CF}_4 + \text{H}_2$.

Plasmas de baixa temperatura utilizando flúorcarbonos são de grande importância na indústria da microeletrônica (deposição e corrosão de silício e substratos isolantes) e apresentam alta aderência a muitos substratos como vidros, metais e polímeros (d'AGOSTINO, 1990). Filmes ópticos poliméricos obtidos por plasma podem ser precursores de novos dispositivos ópticos, eliminando problemas como adesão entre núcleo e casca e conseqüentemente apresentando menores perdas por atenuação.

Para a produção de filmes ópticos poliméricos fluorados são utilizados gases que possuam em sua composição átomos de flúor, chamados fluórcarbonos. A razão flúor/carbono (F/C), relacionada com a composição do gás, é um parâmetro significativo para o processo de plasma. Geralmente, para razões $F/C > 3$, maior será a descarga para a corrosão e menor será para o processo de polimerização. Também variáveis de processo como potência do gerador, pressão do gás, tipo de substrato, geometria do reator, entre outras, são fatores importantes que determinam se o tipo de descarga conduz a uma reação de polimerização ou de corrosão.

Neste trabalho filmes de PMMA foram tratados em plasma de baixa temperatura usando o gás CHF_3 , como alternativa à mistura de $\text{CF}_4 + \text{H}_2$ utilizada anteriormente. A modificação da superfície do PMMA, por deposição de uma camada de polímero fluorado, foi estudada em função das variáveis de processo do plasma de CHF_3 : pressão do gás e potência. A superfície do PMMA exposta ao plasma foi caracterizada utilizando diversas técnicas como: FTIR-ATR, ângulo de contato de molhamento, análises gravimétricas, AFM e XPS.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Materiais Poliméricos Utilizados em Guias de Ondas e Fibras Ópticas.

Os polímeros também encontram aplicações como material base para fabricação de dispositivos de emissão de luz, dispositivos eletrônicos, fotônicos e ópticos, demonstrando, muitas vezes, melhores desempenhos em comparação aos materiais inorgânicos (HEEGER, A.J., 1998).

O PMMA apresenta as melhores propriedades ópticas e mecânicas em comparação a outros polímeros - como poliestireno (PS), policarbonato (PC) (EMSLIE, C., 1988) (SINGH, G.K., 2001) e poliamida (PI) (KIM, J.H., 1999).

Em relação à estabilidade térmica, as fibras ópticas de policarbonato (PC) apresentam maior estabilidade em relação às fibras constituídas por PMMA (120°C para o PC e 80°C para o PMMA). Todavia, as fibras de PMMA possuem melhor fidelidade na região visível da luz quando comparadas às fibras de PC o que é importante em sistemas luminosos (KLEIN, K., 1994). Já nas fibras ópticas de poliestireno (PS) as absorções alifáticas e aromáticas são de baixa intensidade, proporcionando baixas perdas por absorção. No entanto, possuem propriedades mecânicas inferiores às fibras de PMMA, sendo que este pode resistir à deformações elásticas de até 13%, enquanto o PS de até 6% (o mais frágil dos polímeros vítreos) (EMSLIE, C., 1988).

2.2 Técnicas de Modificação de Superfície

Algumas técnicas de modificação de superfície como tratamento químico, tratamento eletroquímico, corona, fotoirradiação com gases ionizados e microondas, descarga de tratamento por plasma ou ainda tratamento por irradiação de íons (CHOI, W.H., 2000), podem introduzir grupos funcionais, átomos e íons na superfície de um

polímero proporcionando mudanças das propriedades como índice de refração (KULISCH, J., 1990) (KAINO, T., 1989).

Nos polímeros, como o PMMA, as perdas na região do infravermelho são intrínsecas ao material, estando relacionadas, principalmente, com ligações carbono-hidrogênio (C-H). Pode-se obter a diminuição dessas perdas através da substituição dos átomos de hidrogênio por átomos de flúor, pois devido a maior massa reduzida do par atômico F-C, em relação ao H-C, há um deslocamento das frequências de absorção no espectro (i.v.próximo) (GLEN, R.M., 1986) (MAIA da COSTA M.E.H., 2001). Também a incorporação de halogênios, como o flúor, na estrutura do PMMA pode proporcionar uma diminuição no índice de refração, pois há um aumento no volume molar e uma diminuição na refração molar devido à substituição de ligações F-C no lugar de H-C (Tabela 2.1). O átomo de flúor é quimicamente preferido devido à alta estabilidade da ligação F-C (GLEN, R.M., 1986).

Valores de índice de refração (η) para um material isotrópico podem ser estimados usando a relação derivada da equação (2.1) de Lorentz-Lorentz e considerando a refração molar e o volume de Van der Waals de sua estrutura:

$$[(n^2 - 1)/(n^2 + 2)] * [(N_A \sum \Delta V_f) / K_{av}] = R \quad (2.1)$$

Onde: $\sum \Delta V_f$ - volume de Van der Waals da unidade repetitiva do polímero; R - refração molar dos átomos; K_{av} - coeficiente de empacotamento molecular (0,68 para polímeros em massa) e N_A - número de Avogadro.

O índice de refração do PMMA foi calculado para a unidade repetitiva (monômero) de sua estrutura $-\text{[H}_2\text{C-C(CH}_3\text{)COOCH}_3\text{]}-$ (ASKADSKII, 1987), usando a equação 2.1. O valor do η obtido teoricamente foi de 1,490 e o encontrado experimentalmente foi de 1,491. Utilizando a equação 2.1 é possível estimar o índice de refração no caso em que grupos de CH_2 do PMMA fossem substituídos por CF_2 , e assim, o novo η seria reduzido de 1,490 para 1,430.

Tabela 2.1: Volumes de Van der Waals e Refração Molar para átomos, grupos e estruturas (ASKADSKII, A.A., 1987)

Volumes de Van der Waals: $\Delta V[\text{\AA}^3]$		Refração Molar: R [cm^3]	
C-CH ₂ -C	13,1	C	2,418
C-CF ₂ -C	9,1	H	1,100
C-CH ₃	17,2	F	0,81
C-C ₄	5,0	O<(éter)	1,643
O-CH ₃	20,3	C=O	2,211
O=C	5,85		
C-O-C	3,4		
H-C	2,0		
F-C	9,0		
C-(COO)	15,9		

2.2.1 Tratamento por Plasma

O plasma pode ser definido como um gás contendo espécies carregadas e neutras, incluindo elétrons, íons positivos, íons negativos, radicais, átomos e moléculas. Gases como He, Ar, H₂, O₂, N₂, CO₂, NH₃, NO₃, SF₄, SF₆, podem criar plasmas iônicos, por meio de corrente elétrica direta (aplicada entre os eletrodos), rádio frequência, ou fontes de energias de microondas (CHAN, C.M., 1996).

O tratamento por Plasma é uma técnica de modificação de superfície muito versátil, pois através de diferentes tipos de gases pode-se produzir em uma única superfície propriedades requeridas para várias aplicações, sem alterar as propriedades de volume (*bulk*) (SHI, F.F., 1996), tais como: preparação de membrana com característica de permeabilidade seletiva (DOUCOURÉ, A., 1996), camadas protetoras e elétricas. Também é possível modificar propriedades ópticas como o índice de refração de materiais

poliméricos usuais para guias de ondas e fibras ópticas, visando minimizar as perdas por atenuação e conseqüentemente aumentar as taxas de transmissão de sinal óptico (KAINO, T., 1989).

König H. e Schmellenmeier H. iniciaram os estudos do processo de polimerização por plasma, em 1951 e 1953 respectivamente (BIEDERMAN, H., 2000). Na polimerização por plasma os monômeros (moléculas insaturadas como também moléculas que contém ligações simples) são polimerizados e então depositados como filmes finos sobre o substrato (CARLSSON, G.C.M., JOHANSSON, K.S., 1993).

Pode-se através da técnica de plasma produzir filmes quimicamente inertes, com alta resistência mecânica, estabilidade térmica e filmes aderentes a uma variedade de substratos, incluindo polímeros, vidros e metais. É possível, através do controle dos parâmetros de processo, controlar a espessura, funcionalidade química específica e também propriedades físicas e químicas dos filmes formadas. Filmes com espessuras de 0,5µm a 1µm podem ser facilmente formados (MOROSOFF, N., 1990).

Nesse processo, o monômero, em geral, tem fluxo contínuo dentro do reator de plasma, durante a descarga, e é parcialmente ou totalmente consumido na conversão do polímero originário do plasma. Nessas condições, os produtos gasosos e o monômero não convertido são continuamente bombeados fora do reator. Através da descarga do plasma, que é gerada pela exposição de monômeros gasosos a um campo elétrico à baixa pressão (<10 torr), há a formação de uma nuvem uniforme de gás ionizado sem a presença de descargas elétricas visíveis (o plasma é gerado com níveis de voltagens menores). A energia é transferida pelo campo elétrico para os elétrons livres que colidem com moléculas, eletrodos e outras superfícies. Colisões inelásticas de elétrons com moléculas geram mais elétrons bem como íons, radicais livres e moléculas em estado excitado. Mesmo sendo o grau de ionização baixo, partículas carregadas podem ter um importante papel na determinação da razão de deposição e na estrutura química dos filmes formados (d'AGOSTINO, 1990).

De acordo com o estado térmico do gás ionizado, o plasma pode ser quente ou frio. Os plasmas quentes são usados na metalurgia, em tratamentos de materiais metálicos, aumentando a dureza das ligas metálicas, em revestimento superficial, e são caracterizados

por altas temperaturas (1.500 a 3.500 °C). O plasma a frio é caracterizado por temperaturas mais baixas (temperatura ambiente até 100°C) e são úteis para tratamentos de polímeros.

Essa técnica requer um sistema de vácuo o que provoca aumento do custo operacional. Os parâmetros de processo são altamente dependentes do sistema, ou seja, parâmetros otimizados desenvolvidos para um sistema não podem ser adaptados para outro (CHAN, C.M., 1996).

A taxa de deposição do plasma polimérico é determinada pelos parâmetros: geometria do sistema, reatividade dos monômeros, potência, frequência de excitação e temperatura do substrato. A energia de bombardeamento da partícula da descarga como a energia dos fótons, nêutrons e íons positivos, também são parâmetros importantes. Ao mesmo tempo, a energia excessiva de bombardeamento muda a estrutura e propriedades dos filmes formados (BIEDERMAN, H., 2000).

2.2.1.1 Plasmas de Flúorcarbonos

O plasma de flúorcarbono pode ser adequado para promover a corrosão de uma variedade de substratos, utilizados em tecnologias de microeletrônica, ou então para promover a deposição de filmes como monômeros fluorados polimerizados por plasma (PPFM) (Figura 2.1).

Plasma em atmosfera de flúorcarbonos suprim a descarga com dois fragmentos reativos de vida longa: átomos de flúor (F) e radicais CF_x . Estas espécies ativas podem iniciar a corrosão de muitos substratos, formando fluoretos voláteis, ou então, iniciar a deposição de filmes de flúorpolímeros, dependendo da relação flúor/carbono (F/C) do gás de alimentação. Geralmente, quanto maior essa razão, ou seja, $F/C > 3$, maior será a descarga para corrosão (Figura 2.2) (COBURN, J.W., WINTWERS, H.F, 1979).

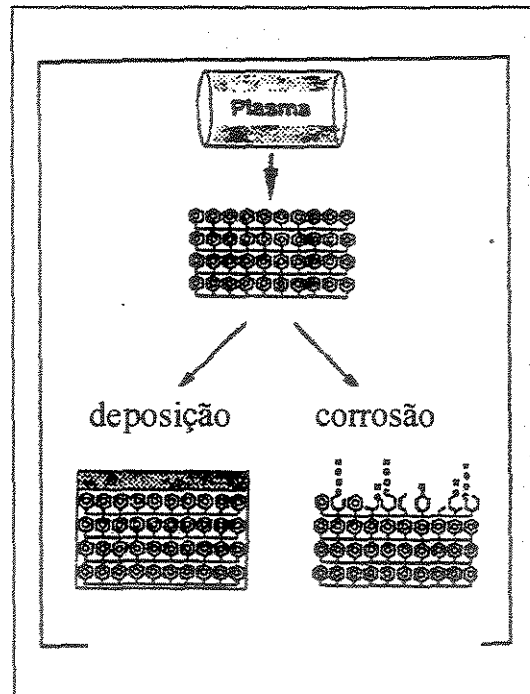


Figura 2.1 - variando as condições do plasma pode ocorrer deposição ou corrosão no substrato (d'AGOSTINO, 1990).

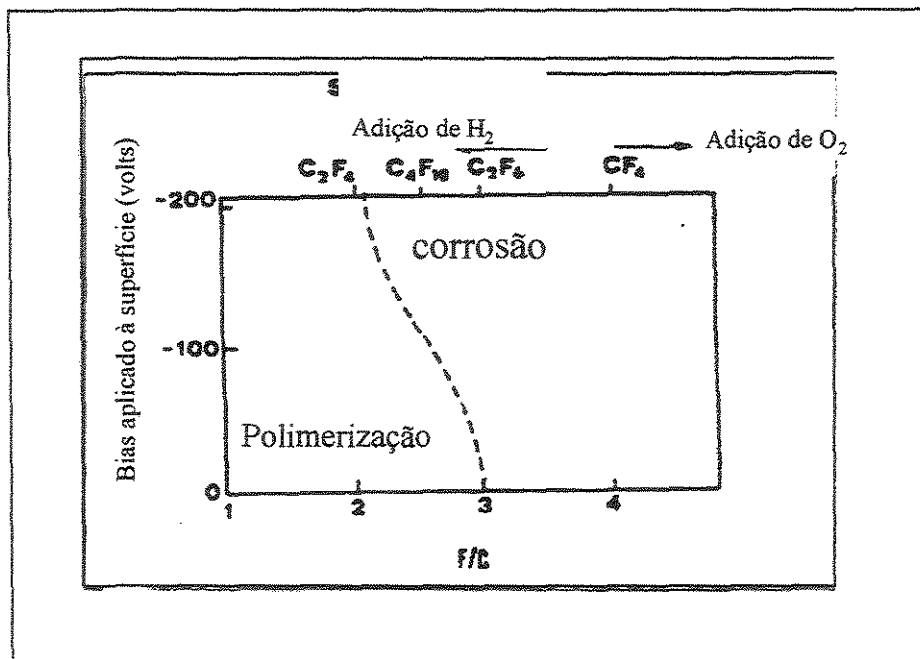


Figura 2.2 - região de contorno entre as condições de polimerização e corrosão (adaptado de CORBUN, 1979).

Para uma mistura (gás fluorado e um outro gás, como O_2), pode-se alterar o modo da descarga. No caso de adição O_2 ao sistema, há a formação de espécies menos reativas de CO, CO_2 e COF_2 e como consequência os átomos de flúor (F) não se recombina mais e sua densidade relativa aumenta. Assim, na ausência de monômeros polimerizantes, CF_x , os filmes de polímeros fluorados não podem ser formados, e, caso esses monômeros estejam presentes, serão corroídos pela recombinação de átomos de oxigênio e flúor (d'AGOSTINO, 1990).

Por outro lado, a adição H_2 ao sistema, favorecerá a polimerização, pois átomos de hidrogênio reagem com átomos de flúor (F), formando HF não reativo, assim haverá diminuição da recombinação de $F + CF_x$, e, portanto a densidade das espécies CF_x aumenta, aumentando a polimerização.

O consumo de flúor abaixo da relação estequiométrica de alimentação seja pelo substrato ou pela presença de H_2 , reduz as atividades de corrosão da descarga. Porém, carbonos ativos podem ser convertidos pelo oxigênio a inativos, CO ou CO_2 , reduzindo a atividade de polimerização da descarga.

Alterando as condições experimentais ou as variáveis de processo é possível mudar, continuamente, a importância relativa das espécies ativas, e, portanto a capacidade de corrosão ou de deposição das descargas.

Na polimerização de fluorcarbonos por plasma (PPFM), filmes de baixa energia superficial podem ser produzidos nas superfícies de muitos materiais. A natureza hidrofóbica desses filmes fornece uma superfície semelhante ao do PTFE, conhecido como Teflon, que pode ser usada como camada protetora contra a umidade ou corrosão química. A baixa constante dielétrica dos filmes de flúorcarbono faz com que esses filmes sejam úteis em circuitos integrados. Além disso, apresentam biocompatibilidade, o que os tornam interessantes em aplicações biomédicas, introdução de cateter, sonda neural e como camada de permeação seletiva de gás em membrana (CHEN K. S., 1999).

As vantagens de revestimentos de PPFM estão relacionadas com a boa adesão a muitos substratos orgânicos e inorgânicos; com a presença de fracas forças intermoleculares, originando superfícies relativamente inertes e com baixa energia livre; com baixo coeficiente de atrito e alto grau de reticulação. A alta eletronegatividade do flúor permite fácil interpretação dos espectros obtidos por análises de ESCA ou XPS.

Em trabalhos recentes, verificou-se a viabilidade de se usar o processo de plasma de flúorcarbonos para modificar as propriedades ópticas superficiais de PMMA (BARTOLI, 1998). Fez-se uso de plasma de $\text{CF}_4 + \text{H}_2$, visando a redução do índice de refração superficial de filmes ópticos de PMMA. Foi observada, através de análises de elipsometria, uma diminuição do índice de refração de 1,49 do PMMA original, para 1,42 e 1,43 na superfície fluorada dos filmes. Essa diferença de índice de refração implica em uma AN em torno de 0,45, resultando em um ângulo maior (aproximadamente 60°) para captação da luz quando comparado ao ângulo de 16° (AN = 0,14) para uma fibra similar de sílica.

PARK (2003) estudaram modificações nas superfícies de poli (metacrilato de metila), através do tratamento por plasma, utilizando o gás F_2 , com radiofrequência 13,56 MHz e potências variando de 0 a 30 W. Observou-se que o tratamento alterou os grupos funcionais da superfície do polímero sem influir nas propriedades de volume, resultando num efetivo controle do índice de refração e perdas por transmissão para aplicativos fotônicos.

2.2.1.2 Efeitos dos Parâmetros do Processo por Plasma

A taxa de deposição da polimerização por plasma e as propriedades físicas e químicas dos filmes formados são dependentes de distintos fatores, como: tipo de mistura gasosa; vazão; potência elétrica; pressão do gás; temperatura e tipo do substrato.

2.2.1.2.1 Efeito do Tipo de Mistura Gasosa

Uma boa mistura gasosa deve contribuir para a descarga com radicais CF ou CF_2 e com partículas carregadas que ativam a superfície do polímero. Ainda não é conhecido qual desses dois radicais contribui mais ativamente para a formação do polímero e se há realmente elétrons ou íons positivos ou ambos ativando a superfície flutuante (d' AGOSTINO, R., 1990).

HOCHART (1999) estudaram as modificações na superfície da poliacrilonitrila (PAN), quando tratada por plasma utilizando gases CF_4 , CF_4+H_2 e C_6F_{14} . O uso de CF_4 conduziu a uma fluoração da superfície dos filmes, o que pode ser comprovado pelas análises de XPS, mostrando a presença de grupos CHF, CF_2 e CF_3 . Nenhuma polimerização foi observada com a introdução de H_2 (mistura CF_4+H_2), e o filme tratado tornou-se mais hidrofílico por causa da interação provável de HF restante com os átomos de nitrogênio na superfície da poliacrilonitrila. O plasma de C_6F_{14} conduziu à deposição de um filme polimerizado de fluorcarbono, evidenciado pelas análises XPS através do desaparecimento do N 1s correspondente ao grupo funcional C=N do PAN.

2.2.1.2.2 Efeito da Vazão

Aumentando a vazão e mantendo-se constantes parâmetros como potência e pressão, há um aumento da taxa de deposição, pois esta é limitada pelo abastecimento dos gases de alimentação. No entanto, para altas vazões a taxa de deposição diminui, porque ocorre uma diminuição no tempo de residência dos gases alimentados, fazendo com que espécies ativas sejam impedidas de alcançar o substrato (MOROSOFF, N., 1990).

2.2.1.2.3 Efeito da Potência Elétrica

O aumento da potência resulta num aumento da densidade de elétrons e enriquece todo o processo de excitação por descargas. Espécies ativas como átomos, radicais, íons e elétrons aumentam sua densidade afetando o processo de deposição. A taxa de deposição aumenta com o aumento da potência, quando são mantidas constantes as variáveis pressão e vazão.

CHEN (1999) investigaram o efeito da potência e pressão na taxa de deposição de filmes sobre substrato de PMMA e vidro, utilizando plasma em atmosfera de octofluorotolueno (OFT). Nesse estudo concluiu-se que a taxa de deposição aumenta com o aumento da potência (máxima taxa de deposição ($310 \text{ \AA}/\text{min}$) à 40 W), alcançando um máximo e então passa a diminuir ($300 \text{ \AA}/\text{min}$ à 50 W), provavelmente devido a uma taxa

significante de corrosão quando o plasma de flúorcarbono é realizado a potências mais altas.

2.2.1.2.4 Efeito da Pressão

É possível obter filmes mais homogêneos e aumentar a interação do plasma com o substrato, trabalhando com pressões de processo na ordem de 1 torr. De acordo com d'AGOSTINO (1990), para pressões entre 2 e 3 torr ocorre um mecanismo diferente de polimerização, núcleos de polímeros são formados na fase gasosa pela reação com espécies insaturadas e este polímero, estando na forma de pó, deposita as partículas por gravidade.

Para polimerização por plasma utilizando gases fluorados, o aumento da pressão implica na redução dos átomos de flúor e num aumento quase exponencial da densidade de elétrons. Taxas mais altas de deposição ou polimerização ocorrem para pressões mais altas (1 a 2 torr).

BIEDERMAN (1987) observou experimentalmente que a taxa de deposição aumenta no início e tende a saturar quando a pressão aumenta (vazão e potência mantidas constantes) (SHI F.F., 1996).

2.2.1.2.5 Efeito da Temperatura do Substrato

Há uma influência negativa da temperatura do substrato na razão de deposição. d'AGOSTINO (1987) demonstraram que no caso de polimerização utilizando uma mistura de gases (fluorcarbonos e hidrogênio), como $C_2F_6-H_2$, a taxa de deposição diminui continuamente com o aumento da temperatura (SHI F.F., 1996).

2.2.1.2.6 Efeito do Tipo de Substrato

AREFI (1992) investigaram o efeito da natureza química de substratos como PE e PVDF, na polimerização por plasma usando uma mistura de $\text{CF}_4\text{-H}_2$, num reator de baixa frequência (70kHz). Para o PVDF, com tempos de processo menores que 75 s, ocorre somente corrosão, ao contrário do que ocorreu com o PE. No PVDF, o flúor existente no substrato contribui para o mecanismo de crescimento (tempo > 75 s). Assim a porcentagem de hidrogênio na mistura não será a mesma para os dois tipos de substrato, PE e PVDF. Para o PVDF, em relação ao PE, uma maior porcentagem de hidrogênio é necessária (aproximadamente 2 vezes, ou 4%), para neutralizar os átomos de flúor provenientes da superfície do substrato. Análises XPS do substrato PVDF, mostraram que para uma particular composição $\text{CF}_4 + 4\%\text{H}_2$, o polímero hidrofluorado depositado no substrato apresentou a maior relação flúor/carbono (F/C). Portanto, a natureza do substrato interfere no mecanismo de crescimento da camada polimerizada das misturas $\text{CF}_4\text{-H}_2$. Mas, tão logo o polímero começa a crescer na superfície (polimerização) a composição química (analisada via XPS) e a energia de superfície (medida por ângulo de contato) do filme flúorcarbono depositado tornam-se semelhantes nos dois tipos de substratos (PE e PVDF). Também foi verificado (através de análises de XPS e FTIR-ATR) que aumentando a porcentagem de H_2 na mistura, o conteúdo de flúor dos filmes diminuía, obtendo-se filmes reticulados.

2.3 Técnicas de Caracterização

Algumas técnicas para caracterização de superfície de polímeros foram usadas para verificar mudanças nas superfícies expostas ao plasma, como: espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier, utilizando o método da reflexão total atenuada (FTIR/ATR), ângulo de contato, microscopia de força atômica (AFM), espectroscopia eletrônica por análise química (ESCA - *electron spectroscopy for chemical analysis* ou XPS - *x-ray photoelectron spectroscopy*), além de análises gravimétricas. Os principais aspectos dessas técnicas são descritos a seguir.

2.3.1 Espectroscopia no Infravermelho (FTIR/ATR)

A espectrometria no infravermelho (IV ou IR) fornece informações sobre a natureza química e estrutura molecular de materiais orgânicos, moléculas poliatômicas inorgânicas e componentes metálicos. Moléculas homonucleares diatômicas (O_2 , N_2 e H_2) não absorvem na região do infravermelho, pois não há nenhum modo de vibração ou de rotação que produza um momento dipolar (SILVERSTEIN, R.M., 1981).

O princípio de funcionamento dos aparelhos de espectrometria de infravermelho é a partir de feixes de ondas eletromagnéticas incidentes sobre uma amostra que absorve energia em determinados comprimentos de onda. Átomos ou grupos de átomos vibram absorvendo energia e apresentam deformações nas suas ligações químicas, ao retornarem ao estado original liberam essa energia que é detectada pelo espectrômetro.

O método da transformada de Fourier (FTIR - *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) é rápido e sensível e com o acoplamento de acessórios, por exemplo, acessório de ATR (*attenuated total reflectance*), é possível estudar camadas superficiais das amostras analisadas.

O método ATR é empregado em amostras de filmes poliméricos, borrachas, alimentos e resinas, permitindo uma análise não destrutiva da superfície. A profundidade investigada depende do ângulo de incidência da radiação sobre a amostra, do comprimento de onda da radiação infravermelha, do índice de refração do cristal e da amostra, bem como da eficiência do contato amostra-cristal (INGLE, 1988).

Na análise a amostra é comprimida contra uma superfície de um prisma ou um cristal de reflexão interna. Com um apropriado ângulo de incidência, o feixe de infravermelho passa por reflexões múltiplas internas antes de sair do cristal e ser detectado (Figura 2.3).

Os η do cristal e da amostra, são fatores determinantes na obtenção do espectro. De acordo com a equação 2.2, a profundidade efetiva de penetração, dp , depende dos meios (cristal e amostra) e do ângulo do feixe incidente (*Horizontal ATR Acessory*, Perkin Elmer, 1996).

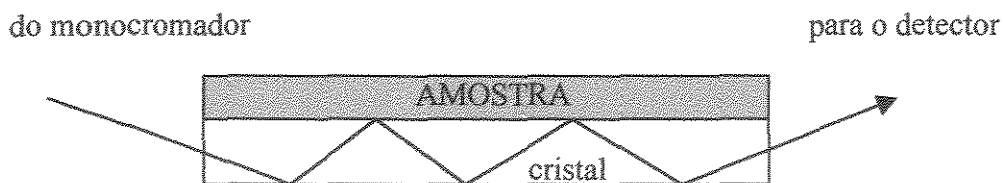


Figura 2.3 - amostra sólida sobre um cristal de reflexão ATR

$$dp = \frac{\lambda}{2\pi\eta_c [\sin^2\theta - (\eta_s / \eta_c)^2]^{1/2}} \quad (2.2)$$

Onde: dp - profundidade de penetração; λ - comprimento de onda (mm); η_c e η_s - índices de refração do cristal e da amostra, respectivamente e θ - ângulo de incidência

Pela equação 2.2, quanto maior o ângulo de incidência (θ) menor é a profundidade de penetração. Desta forma, camadas mais superficiais são analisadas. Porém, nessas condições, os sinais são enfraquecidos e, portanto faz-se necessário o aumento da área analisada.

A eficiência do contato da amostra com o cristal afeta a qualidade dos espectros ATR, pois as ondas evanescentes decaem muito rapidamente com a distância da superfície (amostra e cristal), sendo importante ter um bom contato cristal e amostra. No caso de amostras sólidas é importante o uso de um dispositivo de pressão que comprima a amostra contra o cristal.

2.3.2 Análise de Ângulo de Contato

Medidas diretas de ângulo de contato podem ser obtidas através de dois métodos que envolvem medidas do perfil de uma gota, método da gota séssil, ou de uma bolha (líquido ou ar), método da bolha captiva.

O método da bolha captiva consiste em colocar uma amostra sólida imersa num líquido (Liq_1). Fazendo uso de uma micro-seringa, em forma de “U”, uma bolha de ar ou

uma gota de um líquido (Liq_2 – imiscível no Liq_1) é liberada abaixo da superfície sólida. Assim a gota ou a bolha de ar sobe e se deposita na superfície sólida e o ângulo é medido através do goniômetro ou de uma câmera de vídeo (Figura 2.4).

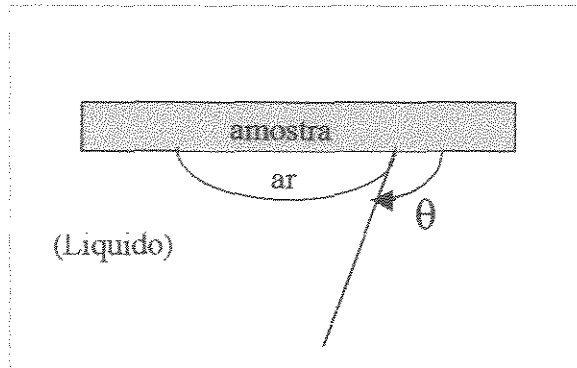


Figura 2.4 - medida do ângulo de contato pelo método da bolha captiva

O método da gota sésil consiste na medida do ângulo, θ , de uma gota de um líquido de energia de superfície conhecida, depositado sobre a superfície do sólido a ser caracterizado (Figura 2.5). O ângulo de contato é definido como o ângulo entre a superfície do substrato e a linha tangente no ponto de contato da gota com o substrato. A gota é colocada sobre a superfície através de uma micro-seringa e o ângulo de contato apresenta um único valor sobre a superfície lisa (CAM-MICRO Operating Manual, 1996).

A gota tem uma forma esférica devido à interação presente na interface sólido e líquido. Interações gravitacionais podem ser negligenciadas quando a gota não excede $2\mu\text{l}$ (YEKTA-FARD, M., 1992). A gota e o ângulo de contato são sensíveis às modificações de superfície que ocorrem na profundidade de 20 a 30 Å (FADDA, E., 1995).

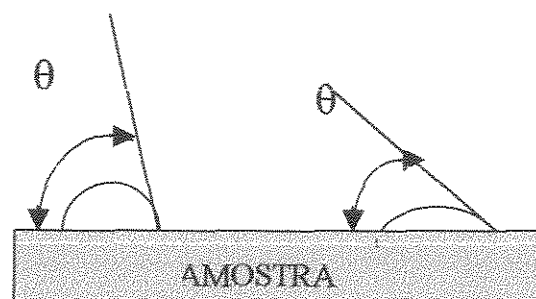


Figura 2.5 - medida do ângulo de contato pelo método da gota sésil.

O ângulo de contato está relacionado com a energia de superfície analisada. O Valor do ângulo de contato da gota líquida dependerá da energia de superfície da amostra e da tensão superficial do líquido. Embora não identifique os grupos funcionais na superfície, essas medidas são muito sensíveis à natureza química, rugosidade e presença de poros e vazios na superfície analisada. Quando comparada à técnica ESCA, o ângulo de contato tem demonstrado ser mais sensível na camada mais externa (COBURN, J.W., WINTWERS, H.F, 1979).

A técnica *Half-AngleTM Measuring Method*, usada neste estudo, é uma das técnicas que permite medições de ângulos de contato diretamente, eliminando erros associados com o traçado de tangentes arbitrárias (CAM-MICRO OPERATING MANUAL, 1996). Essa técnica mede metade do ângulo θ , porém, como a escala do equipamento está graduada em $2 \times \theta$, a medida de ângulo é direta.

Os polímeros, em geral, apresentam superfícies inertes quimicamente, com baixa energia superficial (ângulo de contato alto) e superfícies não porosas. Tratamentos de superfície são necessários para que haja aumento dessa energia, tornando essas superfícies receptivas à aderência de outras substâncias. No caso de tratamentos por plasmas com gases fluorados, ocorre o inverso, há uma diminuição no valor da energia livre superficial e logo um aumento do ângulo de contato (BREWIS, 1982).

2.3.3 Microscopia de Força Atômica (AFM)

A Microscopia de Força Atômica é uma técnica que fornece informações espaciais ao longo e perpendicularmente à superfície do filme polimérico com resolução na ordem de 1 nm (RAGHAVAN, D., 2000).

Possui vantagens em relação à microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (TEM), pois permite medidas de espessura de filmes ultrafinos sobre substratos (KIM, J.H., 1999), análises de heterogeneidade de filmes de blendas (RAGHAVAN D., 2000), e estudos de propriedades mecânicas de superfícies tais como análises de rugosidade (HSIAO, R., 1998) (CHO, J.S., 2001), dureza, rigidez, elasticidade e resistência.

O princípio de funcionamento do microscópio de força atômica foi desenvolvido por BINNING (1986) e pode ser visualizado na Figura 2.6.

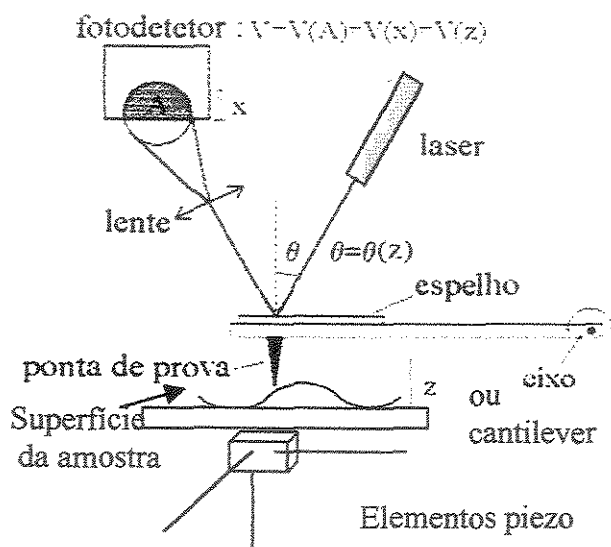


Figura 2.6 - princípio de funcionamento do microscópio de força atômica.

O microscópio de força atômica é composto basicamente por uma ponta ou sonda, que varre a superfície da amostra em estudo, medindo a força de interação (atração ou repulsão) entre os átomos da ponta e os da superfície. Através de recursos computacionais, os resultados são transformados em imagens.

No AFM, a varredura é comandada por um sistema piezoelétrico (dispositivo que se move em escala nanométrica/micrométrica quando uma tensão é aplicada entre os eletrodos) e o deslocamento (x , y e z) que ocorre através da variação de tensão aplicada a esse sistema, é controlado por um circuito de realimentação cuja função é manter a força e ou altura constante.

O *cantilever* é formado por uma ou mais hastes, que pode ser de silício ou nitreto de silício (comprimento - 100 a 200 μm e espessura - 0,5 a 5 μm). A ponta possui alguns microns (μm) de comprimento e diâmetro menor que 100 \AA .

Para a detecção do deslocamento do *cantilever* é utilizado o método da reflexão do feixe de laser (com comprimento de onda de 650 nm e potência de 5 mW), que mede o deslocamento através da incidência e reflexão de um feixe de laser na ponta livre espelhada

do *cantilever*. As deflexões do *cantilever* causam uma mudança no ângulo de reflexão do feixe de laser, que após refletir em um espelho, é detectado por um sensor (fotodetector) de 4 posições (quadrantes). O laser é ajustado de forma a manter a reflexão no centro do fotodetector.

As forças de interação entre os átomos da ponta e os da superfície são forças atrativas de Van der Waals que agem a distâncias entre 100 e algumas unidades de nanômetros. As forças repulsivas que agem quando a ponta aproxima muito da superfície faz com que os átomos da sonda e da amostra estejam tão próximos que começam a se repelir. Assim, dependendo das forças entre a ponteira e a amostra, o modo de operação pode ser classificado como contato, contato intermitente e não contato (MAGONOV, S.N., 1997).

Modo-não contato: quando a separação entre a ponteira e a amostra é de 10 a 100 nm, permanecem as forças de interação de longo alcance, ou seja, forças atrativas. Como a grandeza dessas forças está em torno de 10^{-12} N, a força é medida fazendo o cantilever vibrar perto de sua frequência de ressonância, medindo as variações na frequência de ressonância que resultam da interação das forças entre ponta e superfície. No modo não-contato, a força total ponta-amostra é menor que no modo contato, minimizando o contato físico e a deformação da amostra. Esse modo é preferível para amostras macias, assim como quando é desejado preservar a integridade da ponteira após muitas varreduras (RAGHAVAN, D., 2000)

2.3.4 Espectroscopia XPS/ESCA:

A técnica ESCA (*electron spectroscopy for chemical analysis*), também chamada XPS (*x-ray photoelectron spectroscopy*) é uma técnica não destrutiva, usada para estudar e medir a composição química da estrutura de camadas superficiais de materiais, numa escala de dezenas de Å (10 a 200 Å) (CLARK, D.T., 1982).

Pode ser muito útil em campos de aplicação como: corrosão, catálise, materiais semicondutores e polímeros. Essa técnica também pode ser usada em análises de contaminação de filmes finos, medida de composição elementar de materiais isolantes

(polímeros e vidros), identificação do estado químico de elementos (metal ou óxido), estimativa quantitativa de camadas finas de isolante, entre outras.

A análise de superfície ocorre através da análise de energia de elétrons emitidos de uma amostra atingida por raios-x monoenergéticos (os mais usados são Raios-x $MgK\alpha$ (1253,6 eV) ou $AlK\alpha$ (1486,6 eV)). Esses fótons têm uma força de penetração no sólido, limitada na ordem de 1 a 10 μm . Eles interagem com os átomos na região da superfície, pelo efeito fotoelétrico, causando a emissão de elétrons.

Esta emissão tem a energia cinética dada pela equação 2.3:

$$KE = h\nu - BE - \phi_{sp} \quad (2.3)$$

Onde: KE - é a energia cinética; h - constante de Planck; ν - frequência; $h\nu$ - energia do fóton; BE - energia de ligação e ϕ_{sp} - função de trabalho do espectrômetro.

A energia de ligação pode ser considerada como a energia de ionização do átomo. O ESCA reproduz diretamente a estrutura a nível eletrônico, desde as camadas mais internas até a superfície atômica. Todos os elementos, desde o Lítio até o mais pesado, podem ser analisados, mesmo que os elementos sejam só uma parte de um composto químico.

Instrumentos de XPS consistem em uma fonte de raios-x, um analisador de energia para o fotoelétron e um detector de elétron (Figura 2.7). A análise para identificação de fotoelétrons requer que a amostra seja colocada em uma câmara de alto vácuo. Considerando que a energia de fotoelétron depende da energia dos raios-x, a fonte de excitação deve ser monocromática. A energia do fotoelétron é analisada por um analisador eletrostático, e os fotoelétrons são identificados por um tubo multiplicador de elétron ou um detector multicanal.

É uma técnica particularmente adequada para análises de polímeros fluorados, pois os elétrons emitidos pelo carbono $C1s$ apresentam grandes variações químicas devido à eletronegatividade do flúor. Os espectros ESCA são, nesse caso, de fácil interpretação e fornecem informações da estrutura química da superfície (profundidades da ordem de 3 a

5nm). A intensidade do sinal de fotoelétrons para as energias de ligação das espécies C-F e C-CF, 289,5 eV e 287,3 eV, respectivamente, são típicos para identificar filmes fluorados (d'AGOSTINO, 1990).

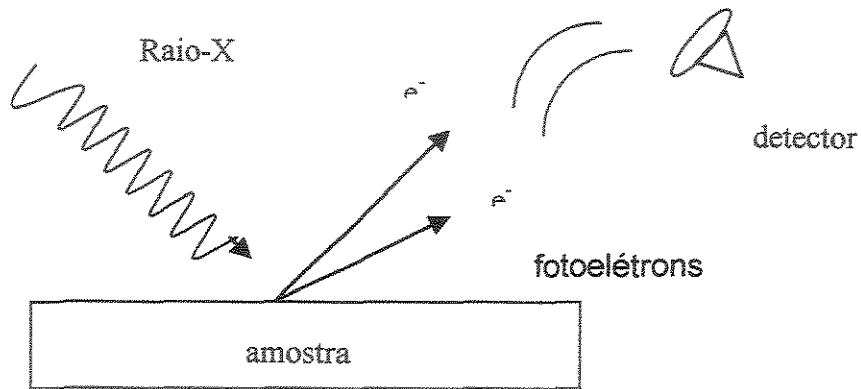


Figura 2.7 - elementos básicos de uma ESCA

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

3.1.1. Poli (metacrilato de metila) – PMMA

O polímero utilizado para a fabricação dos filmes foi o poli (metacrilato de metila) produzido pela (Rohm & Haas), marca Plexiglas tipo VO 052. Sua estrutura monomérica está representada na Figura 3.1.

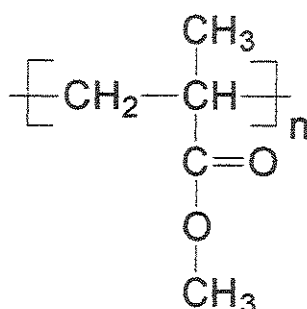


Figura 3.1 - estrutura do PMMA

O PMMA possui boas propriedades mecânicas, como alto modo de elasticidade (2 a 4 GPa) comparado à maioria dos polímeros, razoável resistência ao impacto, resistência elevada às intempéries e elevada resistência ao risco. É um material termoplástico, amorfo, apresentando semelhança ao vidro (MANO, E.B., MENDES, L.C., 1999).

As características físico-químicas do PMMA se encontram na Tabela 3.1:

Tabela 3.1 - características físico-químicas do PMMA

massa específica	1,19 g/cm ³
temperatura de transição vítrea (T _g)	105 °C
índice de refração (η)	1,49
parâmetro de solubilidade (δ)	19,0 (J ^{1/2} cm ^{-3/2})

3.1.2 Solventes

Embora o clorofórmio (CHCl₃) seja um solvente bastante comum para o PMMA, neste trabalho optou-se pelo uso de uma combinação de solventes, MIBK e Xileno, mistura também utilizada por ARRUDA (ARRUDA, A.C.S, 2001), e cujos resultados apresentaram-se satisfatórios, isto é, filmes uniformes foram formados sem rachaduras.

3.1.2.1 Metil isobutil cetona – MIBK

As propriedades físico-químicas do solvente orgânico MIBK estão apresentadas na Tabela 3.2:

Tabela 3.2 - características físico-químicas do MIBK

Fabricante	Nuclear
parâmetro de solubilidade (δ)	17,2 (J ^{1/2} cm ^{-3/2})
fórmula molecular	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ COCH ₃

3.1.2.2 Xileno

As características físico-químicas do solvente orgânico Xileno encontram-se na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 - características físico-químicas do Xileno

Fabricante	Alkimia
parâmetro de solubilidade (δ)	18,0 ($\text{J}^{1/2}\text{cm}^{-3/2}$)
fórmula molecular	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$

3.1.3 Substrato

Para os primeiros ensaios foram utilizadas lâminas de sílica (lâminas para microscopia óptica) como substrato para sustentação dos filmes de PMMA. No entanto, como os filmes não aderiram ao substrato, optou-se pelo uso de lâminas de silício 75mm de diâmetro, tipo p, orientação cristalográfica (100) e com resistividade de 10 a 20 $\Omega\cdot\text{cm}$.

3.1.4 Gás

O gás utilizado na produção do plasma para modificar a superfície do filme de PMMA foi o CHF_3 , fabricante Matheson.

3.2 Métodos

3.2.1 Preparação dos Filmes de PMMA

3.2.1.1 Secagem do PMMA

A secagem do material polimérico (PMMA) foi realizada para retirada de água absorvida devido ao período de estocagem. Para esse procedimento, utilizou-se uma estufa mantida a temperatura de 70°C, durante um período de 8 horas, seguindo as recomendações do fabricante.

3.2.1.2 Preparação da Solução

Definiu-se a concentração da solução (30% em massa de soluto) tendo em vista os resultados obtidos por ARRUDA (20% de sólidos, 500 rpm e 30 s – espessura do filme de PMMA: 30 µm) (ARRUDA, A.C.S, 2001). Para o cálculo da concentração da solução fez-se uso da equação do Título (equação 3.1) (FELTRE, 1977).

$$\tau = \frac{m_1}{m_1 + m_2} \quad (3.1)$$

Onde: τ - título; m_1 - massa do soluto (g), no caso o PMMA e m_2 - massa do solvente (g), MIBK + Xileno (1:1).

Soluto e solvente foram pesados. O soluto foi sendo adicionado, lentamente, ao solvente num período de 8 horas (5rpm) e temperatura de 50°C a 60°C (placa aquecedora ou *hot-plate*). Esse procedimento foi suficiente para que houvesse total homogeneização da solução. Durante esse período o béquer permaneceu vedado para evitar a perda dos solventes.

Após a homogeneização fez-se uma nova pesagem para verificação da massa, pois com a evaporação do solvente há um aumento da concentração da solução. Também foi feita uma pesagem de 2 ml de solução, para verificação do teor de sólidos. Em seguida, esta foi armazenada em um frasco de vidro, em ambiente a baixa temperatura (10°C).

3.2.1.3 Técnica Usada para Deposição do Polímero

Para a produção dos filmes foi usada a técnica *Spin-coating*, na qual a solução polimérica (soluto + solvente) é derramada na superfície do substrato, que se encontra sobre o prato giratório do *spinner*. O substrato fica conectado ao prato giratório através de um sistema a vácuo. Esse prato é girado por um motor com rotação numa dada velocidade angular, durante um dado período de tempo. De acordo com MEYERHOFER (1978), citado por PETRI (2002), a espessura do filme é controlada pela concentração da solução, peso molecular do polímero, velocidade e taxa de evaporação do solvente.

O aparelho utilizado foi *Spincoater P6700*, Specialty Coating Systems, Inc., version 1,5b, no Laboratório de Sistemas Integrados da EPUSP, Universidade de São Paulo e está representado na Figura 3.2:



Figura 3.2 - *Spincoater Modelo P6700*

A Figura 3.3 representa um esquema do suporte (substrato), no qual foi depositada a solução polimérica.

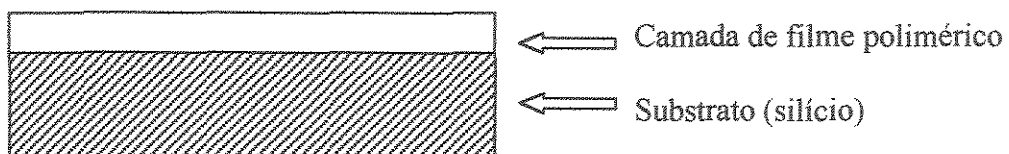


Figura 3.3 - esquema do perfil da camada de polímero sobre o silício

A lâmina de silício, presa por sucção a vácuo no prato giratório do *spinner*, recebeu um jato de N_2 e em seguida foi molhada com etanol e submetida a uma rotação de 1.000 rpm por 30 segundos para remoção de eventuais resíduos. Em seguida a solução foi derramada sobre a lâmina de silício (substrato), cobrindo aproximadamente 70% da lâmina ou, aproximadamente 2 ml de solução. Para a aplicação da solução sobre o substrato não foi utilizada uma seringa ou pipeta, pois sendo a solução viscosa, quando aplicada sobre a lâmina, bolhas de ar eram formadas e não desapareciam com a rotação, formando um filme não homogêneo.

O processo foi repetido para 3 lâminas com rotação de 500 rpm e tempo de 30 segundos. Em seguida as lâminas (Figura 3.4) foram colocadas em uma placa quente a 50°C por um período de 17 horas, para evaporação total dos solventes. A massa (filme + lâmina de silício) foi medida durante esse período até permanecer constante. As amostras foram armazenadas em um dessecador, para minimizar a absorção de umidade pelo filme.

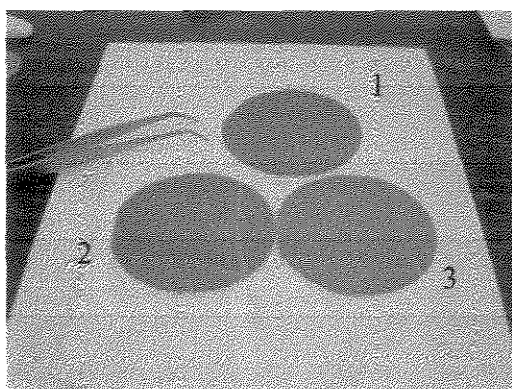


Figura 3.4 - lâminas de Silício com filme de PMMA

As lâminas 2 e 3 (Figura 3.4) apresentaram trincas, que podem ter sido ocasionadas devido à tensão produzida pelos filmes poliméricos, na espessura produzida, sobre as lâminas de silício após a evaporação do solvente.

3.2.2 Preparação das Amostras: corte das lâminas

A Figura 3.5 mostra a obtenção das amostras, após o corte da lâmina de silício com o filme de PMMA. Essas amostras foram utilizadas para estudo das variáveis de processo na fluoração com plasma de CHF_3 .

O corte das lâminas foi realizado no Laboratório de Microeletrônica - EPUSP. Uma ponta diamantada foi, inicialmente, utilizada para o corte da 1ª lâmina. Todavia, resíduos de silício foram encontrados sobre o filme de PMMA após o corte. Assim, optou-se pelo uso de um estilete para o corte das outras lâminas.

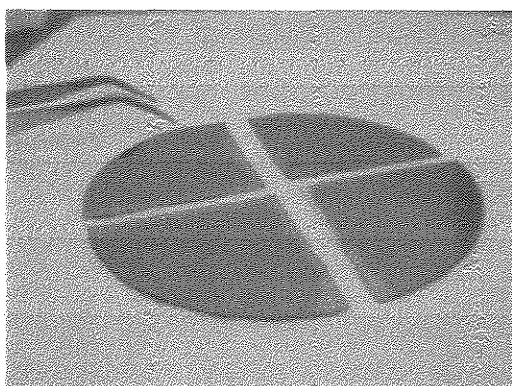


Figura 3.5 - amostras utilizadas para o processo de fluoração

3.2.3 Processo de Fluoração no Reator de Plasma

O processamento por plasma foi realizado no reator ENIRF de rádio - frequência (13,56 MHz) com placas paralelas, modelo ACG 3PT Serial 587 (Figura 3.6), do Laboratório de Microeletrônica da Escola Politécnica de São Paulo.

A câmara de processo é de aço inoxidável. O eletrodo é refrigerado por um sistema que utiliza a água como líquido refrigerante. A entrada do gás está situada na parte superior da câmara. A parte inferior possui sulcos circulares que têm como função encaixar as amostras (formato de discos) e posicioná-las no mesmo nível (Figura 3.6 – b). No entanto esse dispositivo não foi usado nesse experimento, pois as amostras possuíam formatos diversos (Figura 3.5).

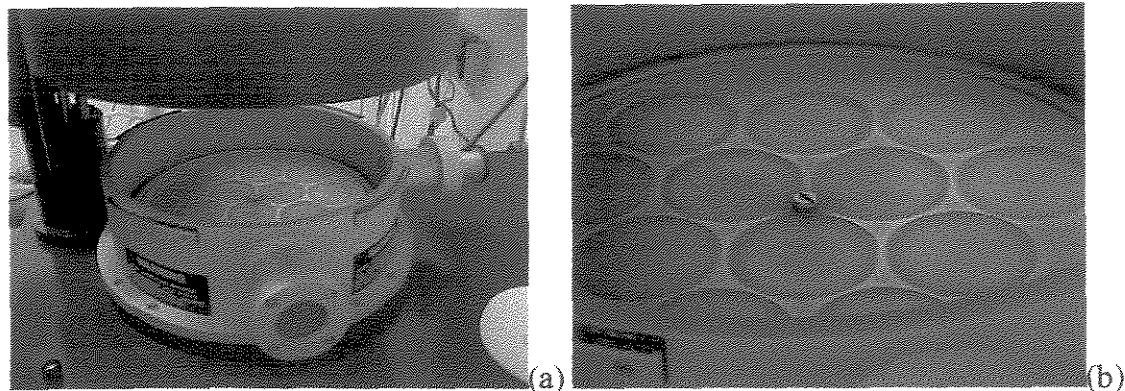


Figura 3.6 - a) Reator utilizado para o processo de plasma; b) detalhe do interior do reator, eletrodo inferior.

Após a fluoração as amostras são compostas pelo substrato de Si, camada polimérica de PMMA (produzida por *spin-coating*) e a camada fluorada (produzida por plasma), representado na Figura 3.7.

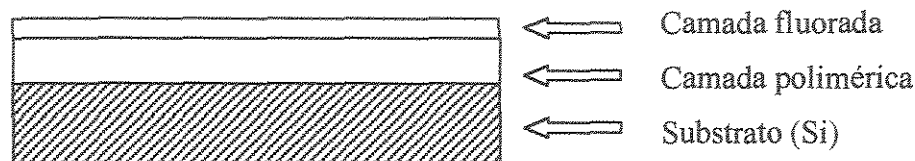


Figura 3.7 - esquema dos filmes depositados sobre o Silício: polímero fluorado (via Plasma) sobre o PMMA (via *spin-coating*).

As condições de pressão do gás e potência foram variadas de acordo com um planejamento fatorial 2^2+1 (*Factorial Experimental Design* –FED) (BRUNS, R. E., 1995), mantendo-se constantes o tempo de processo (2 minutos) e a vazão do gás (20 sccm).

Na Figura 3.8 estão as condições de processamento, potência (60 a 120 W) e pressão (1 a 2 torr), para realização dos planejamentos fatoriais. Após as análises de caracterização físico-química das amostras, para o primeiro planejamento, optou-se pela exploração de pressões mais baixas (0,5 a 1,5 torr) e aumento de potência (90 a 150 W) realizando outro planejamento fatorial 2^2+1 , (segundo planejamento). Para as condições comuns, entre o 1º e o 2º planejamento, não foram feitos novos experimentos, ou seja, utilizou-se para a análise estatística as mesmas amostras. A condição de 120 W e 1 torr ,

comum aos dois planejamentos, foi mantida como ponto central para esse novo planejamento.

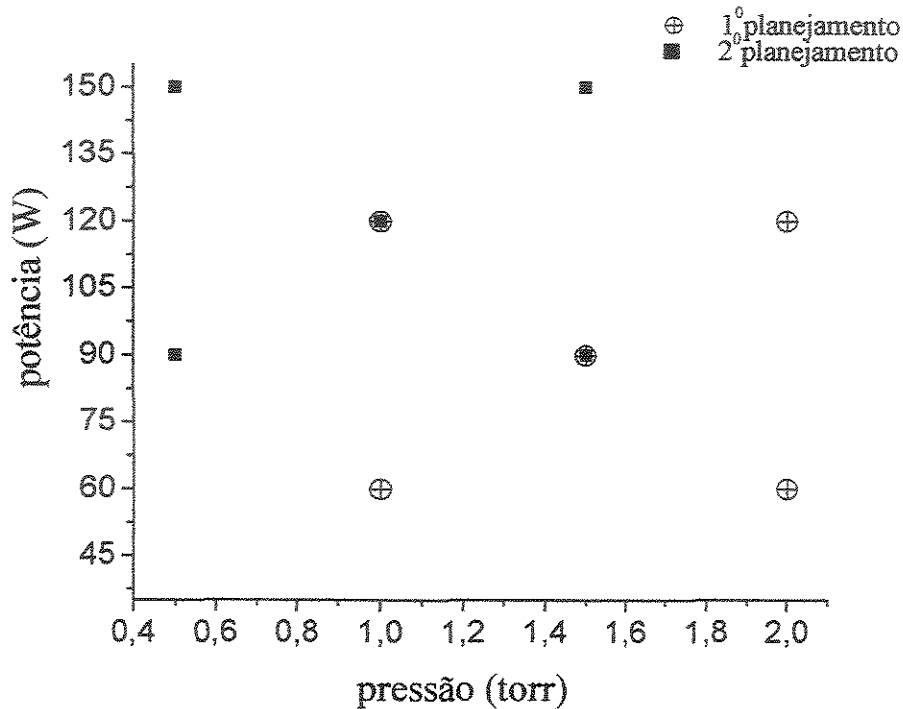


Figura 3.8 - condições de processo para os planejamentos experimentais

3.2.4 Caracterização Físico-Química dos Filmes

3.2.4.1 Medidas das Espessuras dos Filmes.

Utilizou-se um micrômetro da MITUTOYO, nº 2109 JEWELLED, para as medidas de espessuras dos filmes de PMMA sobre as lâminas de silício.

Para medidas de espessuras dos filmes fluorados não se utilizou a técnica de micrometria, pois a espessura dos filmes foi inferior à precisão do instrumento (menor que 0,001 mm). E assim, a obtenção dos valores de espessuras desses filmes fluorados foi feita indiretamente por gravimetria. Para essa caracterização utilizou-se uma balança *Satorius*

Research (Laboratório de Tensoativos e Polímeros – Química – Universidade de São Paulo) – precisão de 10^{-5} .

3.2.4.2 Espectroscopia de Infravermelho (FTIR/ATR)

As amostras foram caracterizadas utilizando um espectrofotômetro FTIR (PERKIN ELMER FTIR-IR Spectrometer SPECTRUM 2000) – do Laboratório de Física dos Polímeros, localizado na Faculdade de Engenharia Química, Unicamp. O acessório de refletância total atenuada (FTIR-ATR) contém um cristal de germânio, índice de refração 4.0 e ângulo de penetração de 45° . Os espectros foram obtidos com 120 varreduras. As pressões sobre as amostras foram controladas entre 70 a 80 N, não ultrapassando a indicada no manual do aparelho (100 N). As amostras receberam um fluxo de N_2 , antes das análises, para eliminação de possíveis resíduos presentes nas superfícies.

3.2.4.3 Análise de Ângulo de Contato

Medidas de ângulo de contato foram realizadas antes e após a fluoração por plasma com um goniômetro (*Contact Angle Meter-MICRO*, TANTEC Inc.) do Laboratório de Física de Polímeros, localizado na Faculdade de Engenharia Química, na Universidade Estadual de Campinas -Unicamp. A técnica utilizada foi a Half-AngleTM Measuring Method (CAM-MICRO OPERATING MANUAL, 1996). Água deionizada foi utilizada como líquido da gota sésil e as medidas foram feitas em ambiente condicionado e em condições de não-saturação (22°C e U.R 61%).

Foi aplicado um fluxo de N_2 sobre as amostras para remoção de resíduos particulados, eliminando possíveis interferências no ângulo medido. Três medidas foram feitas em diferentes pontos das superfícies de cada amostra.

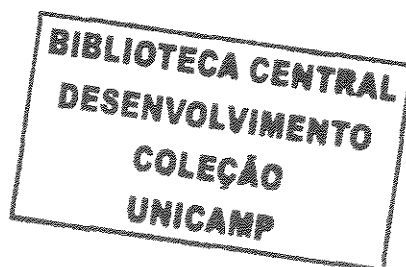
3.2.3.4 Microscopia de Força Atômica (AFM)

Filmes poliméricos geralmente apresentam superfícies lisas, no entanto após tratamento por plasma podem apresentar mudanças topográficas, como rugosidade. Medidas de Microscopia de Força Atômica permitem análises da superfície de materiais em escala nanométrica.

Dois filmes de PMMA, antes e após a fluoração (120W e 1 torr), foram analisados com o microscópio AFM- modelo Auto Probe CP fabricado pela *Park Scientific Instruments* (Laboratório SPM do LDP/DFA – Instituto de física “Gleb Wataghin”). As imagens foram obtidas no modo não contato, numa frequência de 0,70 linhas/s. Todas as análises foram realizadas sob condições ambientes.

3.2.3.5 Espectroscopia XPS/ESCA

As amostras foram analisadas num espectrômetro de fotoelétrons de raios-X modelo XSAM800 (KRATOS) localizado no Centro de Química-Física Molecular, Complexo Interdisciplinar, IST, em Lisboa – Portugal. Foi empregado o modo de transmissão fixa com energia de passagem de 10 eV (linhas $MgK\alpha$ com energia de 1.253,7 eV). A potência da fonte foi de 130 W. As análises foram feitas à temperatura ambiente em condições de ultra-alto-vácuo com pressão em 10^{-7} Pa. Na identificação das componentes da região C 1s, foram usadas as diferenças entre as energias de ligação do flúor e de cada uma delas de acordo com uma metodologia proposta por FERRARIA, A. M (2003).



CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Secagem do PMMA

A resina de PMMA, em forma de grânulos, foi seca a 70° C em estufa com circulação de ar, para determinação do teor de umidade. A % de umidade residual foi calculada através da equação 4.1. O teor de umidade da resina de PMMA foi de 0,38 % e a umidade residual foi de 0,026 % (Figura 4.1)

$$\%umidade.residual = \frac{[m_{inicial} - m_{final}]}{m_{final}} * 100 \quad (4.1)$$

Onde: $m_{inicial}$ - m_{final} é a diferença de massa no intervalo de 2 horas

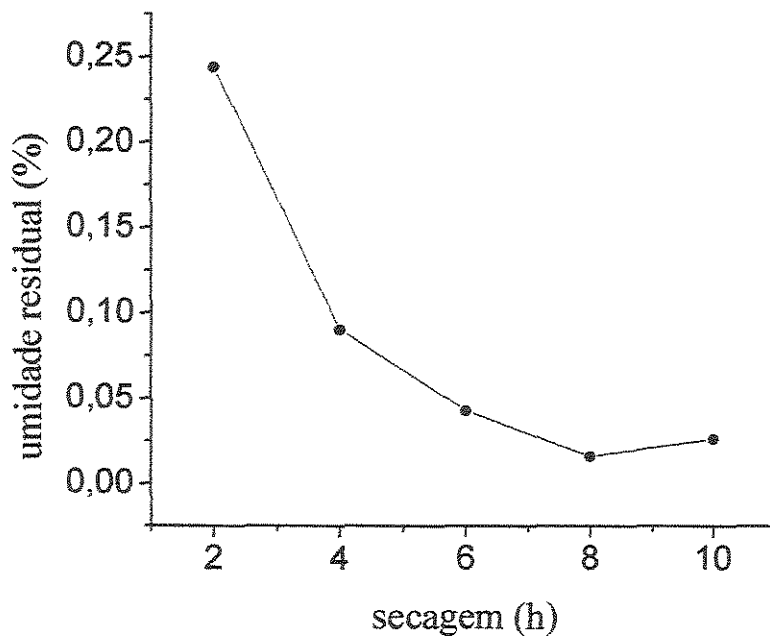


Figura 4.1 - % de umidade residual da resina de PMMA em função do tempo de secagem em estufa a 70° C

Análises por espectrometria no infravermelho confirmaram que não houve degradação do polímero, que pudesse ser detectada pela técnica, após o processo de secagem.

4.2 Caracterização das Espessuras dos Filmes de PMMA

4.2.1 Micrometria

Os filmes produzidos pelo processo de *spin coating* utilizando uma solução viscosa com 30% em massa de PMMA apresentaram diferentes espessuras entre a região central e periférica, isto é, bordas mais espessas sobre a lâmina de Si em forma de disco.

Foram realizadas oito medidas para cada lâmina revestida (lâmina + filme de PMMA). A média das espessuras dos filmes de PMMA na parte central foi de $64,8 \mu\text{m} \pm 3,6$ e nas bordas foi de $79,8 \mu\text{m} \pm 2,8$. O cálculo para a espessura do filme de PMMA foi realizado subtraindo a espessura da lâmina de silício (Tabela 4.1).

Tabela 4.1 - espessuras dos filmes de PMMA medidas por micrometria

<i>lâmina</i>	<i>centro (μm)</i>	<i>borda (μm)</i>
1	$63,3 \pm 1,0$	$76,5 \pm 9,1$
2	$69,0 \pm 1,7$	$81,8 \pm 6,1$
3	$62,3 \pm 1,0$	$81,0 \pm 6,8$

4.2.2 Gravimetria

Os resultados das medidas de espessura dos filmes de PMMA por gravimetria são apresentados na Tabela 4.2. O efeito de borda na espessura dos filmes de PMMA, obviamente, não é identificável por análise gravimetria. A média das espessuras obtidas

para as três lâminas foi de $64,1 \pm 3,6 \mu\text{m}$ e o procedimento para o cálculo está disponível no Apêndice A.

Tabela 4.2 - espessuras dos filmes de PMMA medidas por gravimetria

<i>lâmina</i>	<i>espessura (μm)</i>
1	62,5
2	68,3
3	61,5

4.3. Resultados das Caracterizações Físico-Químicas

Os resultados das caracterizações físico-químicas dos filmes poliméricos, antes e após o processamento por plasma, são apresentados para os dois planejamentos fatoriais, definidos na seção 3.2.3 (Metodologia) e delineados na Figura 3.8.

4.3.1 Primeiro Planejamento Experimental (1° FED)

As condições de processo para o primeiro planejamento são reapresentadas na Tabela 4.3. O fator tempo de exposição ao plasma foi mantido constante (2 minutos).

Tabela 4.3 - fatores e níveis do 1° planejamento fatorial 2^2+1

	nível inferior	ponto central	nível superior
	(-1)	(0)	(+1)
pressão (torr)	1	1,5	2
potência (W)	60	90	120

4.3.1.1 Ângulo de Contato

O ângulo de contato medido para o PMMA original, antes da fluoração, foi de $70,3 \pm 0,4^\circ$ e confere com os dados de literatura $70,5 \pm 3,1^\circ$, como reportado por VARGO (1989).

As amostras de PMMA expostas ao plasma de CHF_3 apresentaram um aumento no valor do ângulo de contato (Tabela 4.4). Esse aumento pode ser explicado pela presença de átomos de Flúor na superfície das amostras, pois o Flúor reduz a energia livre de superfície do PMMA, aumentando o ângulo de contato (BREWIS, 1982).

Tabela 4.4 - medidas de ângulo de contato das amostras expostas ao plasma de CHF_3 , 1º planejamento

amostras	condições de processo		ângulo de contato
	potência	pressão	
	(W)	(torr)	(°)
1	60	1	$90,0 \pm 2,0$
2	60	2	$82,0 \pm 3,8$
3	90	1,5	$96,5 \pm 4,1$
4	120	1	$100,0 \pm 1,9$
5	120	2	$89,0 \pm 0,99$
original	-----		$70,3 \pm 0,4$

As análises estatísticas foram obtidas através do programa *Statistica 6.0*, e os resultados desse tratamento, com 95% de confiança, para a variável de resposta ângulo de contato são apresentados na Tabela 4.5 (1º planejamento). Os efeitos individuais dos fatores potência e pressão, bem como suas interações, são determinados pelos resultados do teste *p*, que apresentou um grau de correlação de $R^2 = 0,84$. O efeito negativo da

variável pressão, para a resposta ângulo de contato, indica que para aumentar o ângulo de contato a pressão deve ser diminuída.

Tabela 4.5 - efeitos estimados dos fatores potência e pressão para a variável de resposta – ângulo de contato; $R^2=0,84$ ^I

	<i>efeito</i>	<i>Desvio</i>	$t(1)^{II}$	<i>p</i>
Média Global	91,50	2,50	36,60	0,02
(1) potência	8,50	5,59	1,52	0,37
(2) pressão	-9,50	5,59	-1,70	0,34
interação	-1,50	5,59	-0,27	0,83

Os resultados do teste p , nesse experimento, indicam que as variáveis de processo, pressão, potência, e a interação entre elas, não foram significativas para essas condições de processo ($p > 0,05$). Isso também pode ser observado nos resultados da Análise de Variância (ANOVA), Tabela 4.6, com os valores do teste F .

As curvas de contorno da Figura 4.2 mostram que existe uma tendência para valores mais altos de ângulos de contato a pressões mais baixas, no intervalo dos níveis dos fatores investigados. As curvas foram obtidas com o modelo matemático dos efeitos das variáveis da Tabela 4.6, com adequada correlação ($R^2= 0,84$).

O modelo matemático para o ângulo de contato em função das variáveis de processo, potência e pressão, é dado pela equação 4.2 e é aplicável dentro do intervalo dos níveis das variáveis de processo estudadas. Os coeficientes que aparecem na equação do modelo matemático são a metade dos efeitos calculados, o que é devido à mudança de -1 e +1 ao longo dos eixos (BRUNS, R. E., 1995).

^I R^2 – a relação linear entre duas variáveis é medida pelo coeficiente de correlação (R). (BUSSAB, W. °, 1987)

^{II} $t(1)$ – distribuição de Student

Tabela 4.6 - resultados da ANOVA^{III} para a variável resposta ângulo de contato com $R^2=0,84$

	SS^{IV}	df^V	MS^{VI}	F^{VII}
(1) Potência	72,25	1	72,25	2,31
(2) Pressão	90,25	1	90,25	2,89
Interação	2,25	1	2,25	0,07
Erro	31,25	1	31,25	
Total SS	196	4		

$$\text{ângulo de contato} = 91,5 + 4,25*\text{Potência} - 4,75*\text{Pressão} - 0,75*\text{Potência}*\text{Pressão} \quad (4.2)$$

^{III} ANOVA – análise de variância é um teste estatístico que visa fundamentalmente verificar se existe uma diferença significativa entre as médias e se os fatores exercem influência em alguma variável dependente.

^{IV} SS – soma quadrática é a soma de quadrados de desvios.

^V df – grau de liberdade que de forma geral, pode-se calculá-lo pela diferença: df = número de valores aleatórios – número de relações existentes entre esses valores.

^{VI} MS – média quadrática é obtida dividindo-se as somas quadráticas pelos seus respectivos números de graus de liberdade (BRUNS, R.E., 1995).

^{VII} F e p – teste F e teste p , respectivamente, usados para analisar se os fatores são significativos para determinadas condições de contorno.

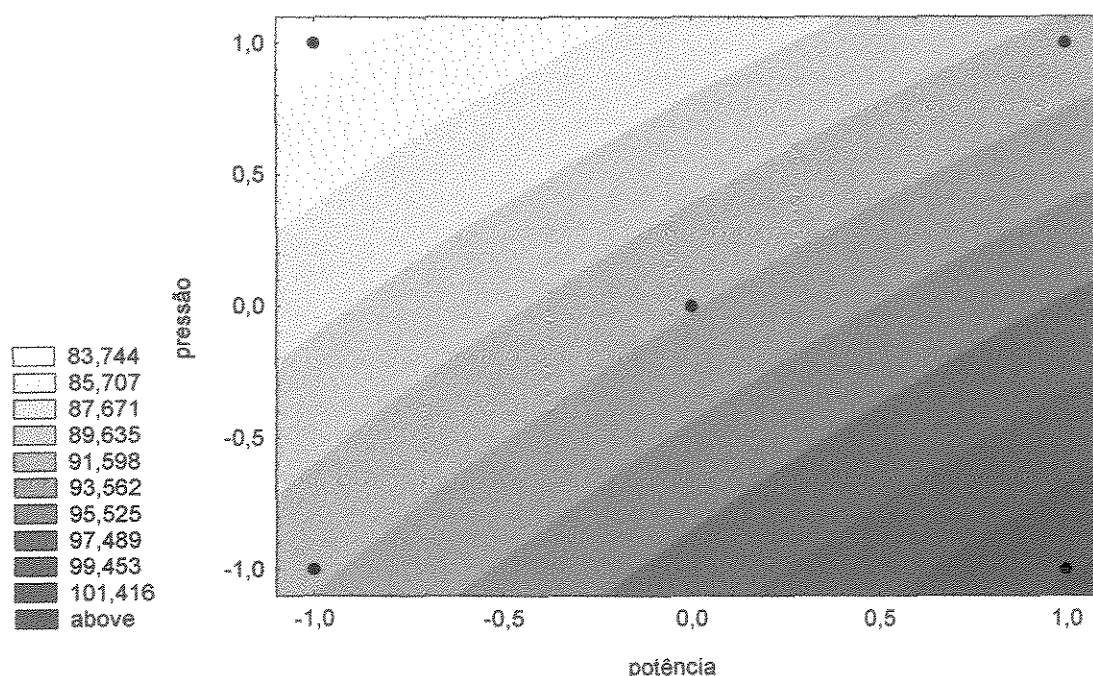


Figura 4.2 - curvas de nível ou diagrama de contorno para o 1º FED – variável de resposta ângulo de contato. Níveis de potência: -1 = 60 W; 0 = 90 W; +1 = 120 W, e níveis de pressão: -1 = 1,0 torr; 0 = 1,5 torr; +1 = 2,0 torr.

4.3.1.2 Espectroscopia FTIR/ATR

O PMMA apresenta intensas bandas de absorção na região entre $980\text{-}1450\text{ cm}^{-1}$ do espectro de infravermelho. Todavia, a maioria das espécies CF_x (CF , CF_2 e CF_3) principal característica de filmes fluorados por plasma, também apresenta bandas de absorção nessa região do espectro (d'AGOSTINO, 1990). Dependendo da espessura do filme fluorado e sendo esta muito menor que a profundidade de análise no I.V., para o cristal de Ge usado, então a contribuição das bandas de absorção do PMMA, filme de maior espessura, é evidente que será muito intensa. Assim, bandas sobrepostas nessa região dificultam a caracterização de grupos fluorados na superfície depositada pelo plasma de CHF_3 sobre o PMMA. Esse inconveniente ocorreu no caso dos filmes fluorados analisados neste trabalho (estimativas dessas espessuras são apresentadas adiante nesta seção). Optou-se, então em analisar os espectros de infravermelho comparando a variação de intensidade das fortes bandas de C=O (1721 cm^{-1}) e C-O (1137 cm^{-1}) características do PMMA em função da

fluoração, considerando a razão de intensidades C=O/C-O (VARGO, 1989). Para o cálculo dessa razão utilizou-se o software Spectrum V2.00 / Perkin Elmer Ltd 1998 e a altura referente à cada banda foi obtida através de uma linha de base (C=O: 1800 e 1600 cm^{-1} e C-O: 1200 e 1100 cm^{-1}).

Os espectros de absorvância no infravermelho, medidos por FTIR-ATR (Figura 4.3) da amostra original e da amostra 4 (120 W e 1 torr), mostram uma redução da razão de C=O/C-O após a fluoração, passando de $1,23 \pm 0,14$ (PMMA original) para 0,65. Espectros típicos como esses foram obtidos nas demais amostras e estão disponíveis no Apêndice B. As razões de absorvância C=O/C-O para todas as condições experimentais (1º FED) estão listadas na Tabela 4.7.

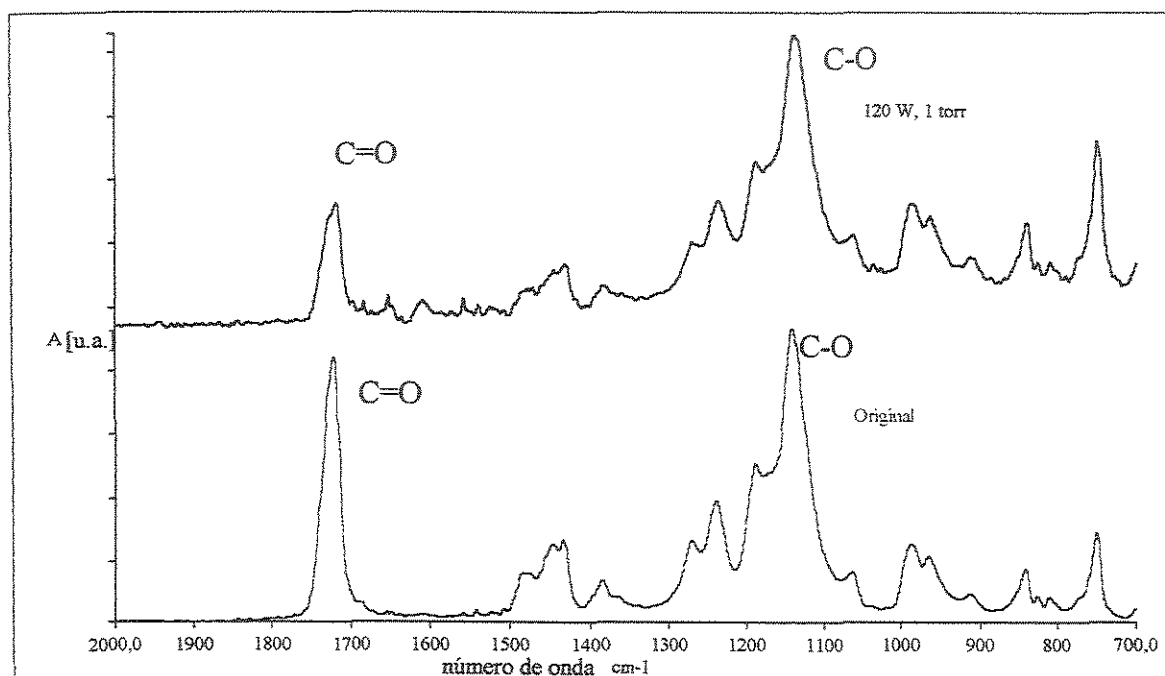


Figura 4.3 - espectros FTIR-ATR de filmes de PMMA antes (original) e após plasma de CHF_3 (120 W, 1 torr)

Os valores apresentados na Tabela 4.7 indicam que em todas as condições de processo do 1º FED há uma significativa redução na razão de intensidades C=O/C-O após o plasma de CHF_3 , em relação ao valor do PMMA original. Isto pode ser devido a um aumento da intensidade de absorção do grupo C-O ou diminuição da intensidade do C=O.

Estas alterações devem estar relacionadas com a incorporação do Flúor na superfície do PMMA ou com a polimerização de um polímero parcialmente fluorado, alterando a energia de estiramento da ligação do grupo, no I.V. Efeitos de reticulação podem estar influenciando nessas razões de intensidades, uma vez que a reticulação é uma das características de polímeros polimerizados via plasma (d' AGOSTINO, 1990). É provável que o novo polímero formado na superfície pode estar ligado quimicamente (ligações covalentes) ao PMMA.

Tabela 4.7 - razão de absorbância das amostras de PMMA após o plasma, analisadas via FTIR-ATR (1°FED)

amostras	condições de processo		
	<i>potência</i>	<i>pressão</i>	<i>razão</i>
	(W)	(torr)	c=O/c-O
1	60	1	0,74
2	60	2	0,77
3	90	1,5	0,69
4	120	1	0,65
5	120	2	0,99
original	-----		1,23

A profundidade de análise do feixe de luz no infravermelho na superfície da amostra foi calculada através da equação 2.2 (Capítulo 2). Os valores encontrados foram 0,38 μm para os comprimentos de onda de 1721 cm^{-1} (C=O) e de 0,58 μm no comprimento de onda de 1137 cm^{-1} (C-O). Portanto, as bandas de absorção do PMMA predominam nos espectros, uma vez que a camada fluorada tem menor espessura em relação à profundidade de análise.

Neste trabalho não se investigou se uma possível degradação ou cisão das cadeias do PMMA, exposto ao plasma, poderia estar também alterando a razão C=O/C-O. Caso a

degradação fosse oxidativa, seriam formados grupos C=O que aumentariam a intensidade desta absorção. No entanto, como a razão C=O/C-O está diminuindo, para todas as condições em relação ao PMMA original, parece que a intensidade C=O não está aumentando.

Os resultados do tratamento estatístico, com 95% de confiança, para a variável de resposta razão C=O/C-O são apresentados na Tabela 4.8, determinados pelos testes *p* e *F*.

Os efeitos individuais dos fatores potência e pressão, bem como suas interações, não foram significativos para essas condições de processo, apresentando um grau de correlação de $R^2 = 0,89$. O mesmo pode ser observado nos resultados da ANOVA, apresentada na Tabela 4.9 com os valores do teste *F*.

Tabela 4.8 - efeitos estimados dos fatores potência e pressão para a variável resposta – Razão C=O/C-O ($R^2 = 0,89$).

	<i>efeito</i>	<i>Desvio Erro</i>	<i>t(l)</i>	<i>p</i>
Média Global	0,77	0,04	19,69	0,03
(1) potência	0,07	0,09	0,75	0,59
(2) pressão	0,19	0,09	2,12	0,28
interação	0,16	0,09	1,18	0,33

Tabela 4.9 - resultados da ANOVA para a variável resposta – razão C=O/C-O com $R^2=0,84$

	<i>SS</i>	<i>df</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>
(1) Potência	0,00	1	0,00	0,56
(2) Pressão	0,03	1	0,03	4,50
Interação	0,02	1	0,02	3,16
Erro	0,01	1	0,01	
Total SS	0,07	4		

As análises gravimétricas dos filmes de PMMA após o plasma foram realizadas para determinar a espessura da camada fluorada. Todavia, a variação de massa não foi significativa, nessas condições de pressão, potência e tempo de exposição de 2 minutos, para amostras com área variando de 11,8 a 12,5 cm². Isto é, a variação da massa ficou no algarismo de incerteza (10⁻⁵ da balança analítica empregada), não permitindo a determinação da espessura da superfície fluorada por esse método.

4.3.2 Segundo Planejamento Experimental (2° FED)

Um segundo planejamento fatorial de experimentos foi realizado seguindo uma operação evolucionária, a partir do primeiro planejamento, para melhoria das condições de processamento por plasma de CHF₃ com o objetivo de aumentar a espessura da camada do filme fluorado.

As condições de processo, para o 2° planejamento definidas na seção de Metodologia, são rerepresentadas na Tabela 4.10. O fluxo do gás e o tempo de processo foram mantidos constantes em 20 sccm e 2 minutos, respectivamente.

Tabela 4.10 - fatores e níveis do 2° planejamento fatorial 2²+1

	nível inferior	ponto central	nível superior
	(-1)	(0)	(+1)
pressão (torr)	0,5	1,0	1,5
potência (W)	90	120	150

4.3.2.1 Ângulo de Contato

A Tabela 4.11 mostra os resultados das análises de ângulo de contato da superfície do PMMA após o plasma para o 2° planejamento experimental.

Tabela 4.11 - medidas de ângulo de contato das amostras expostas ao plasma de CHF₃, 2° planejamento

amostras	condições de processo		ângulo de contato (°)
	potência	pressão	
	(W)	(torr)	
1	90	0,5	102,0 ± 2,0
2	90	1,5	96,5 ± 4,1
3	120	1,0	100,0 ± 1,9
4	150	0,5	109,3 ± 2,6
5	150	1,5	96,3 ± 2,4

Os resultados do tratamento estatístico, com 95% de confiança, para a variável de resposta ângulo de contato são apresentados na Tabela 4.12 (2° planejamento). Os efeitos individuais dos fatores potência e pressão, bem como suas interações são determinadas pelos resultados do teste *p*, que apresentou um grau de correlação de $R^2 = 0,99$. O modelo matemático para o ângulo de contato, em função das variáveis de processo, potência e pressão, é dado pela equação 4.3 e é aplicável dentro do intervalo dos níveis das variáveis de processo estudadas.

$$\text{ângulo de contato} = 100,81 + 1,77 * \text{Potência} - 4,62 * \text{Pressão} - 1,87 * \text{Potência} * \text{Pressão} \quad (4.3)$$

Na Tabela 4.13 constam os valores dos testes *p* e *F*. Observou-se uma diferença significativa (95% de confiança) para o ângulo de contato em relação à pressão do gás CHF₃ ($F=103,4$ ou $p= 0,06$). O ângulo de contato aumenta com a diminuição da pressão, dentro do limite das condições experimentais investigadas. No entanto, para a variável potência de plasma o efeito nas medidas de ângulo de contato não foi significativo ($F=15,2$), assim como para a interação entre potência e pressão ($F=16,4$).

Tabela 4.12 - efeitos estimados dos fatores potência e pressão para a variável de resposta – ângulo de contato; $R^2=0,99$.

	<i>efeito</i>	<i>Desvio Erro</i>	<i>t(1)</i>	<i>p</i>
Média Global	100,8	0,41	248,91	0,00
(1) potência	3,53	0,91	3,89	0,16
(2) pressão	-9,22	0,91	-10,19	0,06
interação	-3,73	0,91	-4,11	0,15

Tabela 4.13 - resultados da ANOVA para a variável resposta – ângulo de contato; $R^2=0,99$

	<i>SS</i>	<i>df</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>
(1) Potência	12,43	1	12,43	15,15
(2) Pressão	85,10	1	85,10	103,77
Interação	13,88	1	13,88	13,92
Erro	0,82	1	0,82	
Total SS	112,22	4		

A Figura 4.4 mostra as curvas de contorno indicando um aumento significativo do ângulo de contato para pressões mais baixas nas condições experimentais investigadas. O aumento da potência tem um efeito positivo no aumento do ângulo de contato, mas não significativo.

As medidas de ângulo de contato obtidas neste segundo planejamento (2° FED) apresentaram valores maiores que as medidas obtidas no primeiro planejamento (1° FED). Para a condição de 150 W e 0,5 torr foi obtido um valor de ângulo de contato ($109,3 \pm 2,6$) semelhante ao reportado na literatura (d'AGOSTINO, 2001) para o PTFE, 110° típico polímero perfluorado. Assim, é bem provável que a nova camada depositada por plasma na superfície do PMMA apresente alto teor de Flúor.

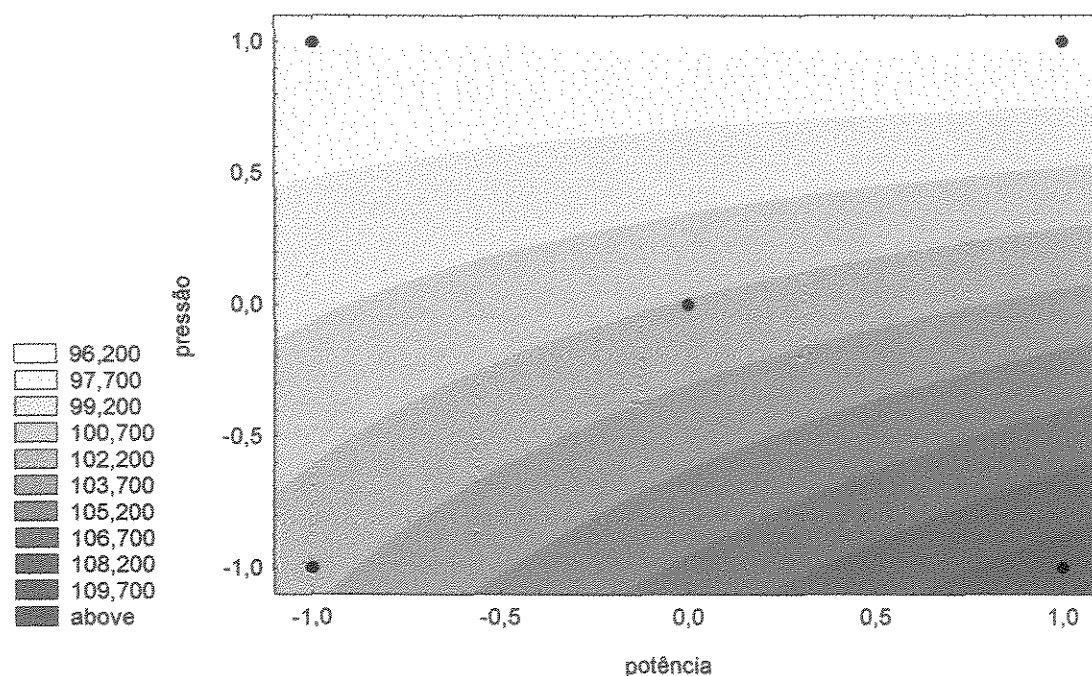


Figura 4.4 - curvas de nível – 2º FED - variável de reposta - ângulo de contato. Níveis de potência: -1 = 90 W; 0 = 120 W; +1 = 150 W e níveis de pressão: -1 = 0,5 torr; 0 = 1 torr; +1 = 1,5 torr.

Não foi observada variação significativa da massa do filme de PMMA após o plasma, assim como no 1º FED. Como a medida de ângulo de contato é essencialmente de superfície, um aumento desse valor pode indicar que a fluoração ocorreu ainda que as camadas fluoradas sejam pouco espessas.

4.3.2.2 Análises por Espectrometria FTIR/ATR

Os resultados das razões C=O/C-O após o plasma para o 2º FED são apresentados na Tabela 4.14. Os espectros no infravermelho são semelhantes aos espectros apresentados no 1º FED e estão disponíveis no Apêndice B. As mesmas considerações das análises para o 1º FED são feitas para o 2º FED, isto é, a sobreposição de bandas na região de absorção dos grupos contendo Flúor e a redução nas intensidades das razões C=O/C-O após o plasma.

Tabela 4.14 - razão das intensidades C=O/C-O do PMMA, após plasma, medidas via FTIR-ATR.

amostras	condições de processo		
	potência	pressão	razão
	(W)	(torr)	c=o/c-o
1	90	0,5	1,02
2	90	1,5	0,69
3	120	1	0,65
4	150	0,5	0,99
5	150	1,5	0,63

A análise estatística apresentada na Tabela 4.15 não indicou diferença significativa (95% de confiança) para a razão de C=O/C-O em relação à potência do plasma ($F=0,08$) e também em relação à interação potência e pressão ($F=0,01$). No entanto, para a pressão do plasma, os resultados do teste F foram maiores ($F=4,47$), quase tornando este fator significativo.

Tabela 4.15 - resultados da ANOVA para a variável resposta - Razão C=O/C-O; $R^2=0,82$.

	SS	df	MS	F	p
(1) Potência	0,00	1	0,00	0,08	0,83
(2) Pressão	0,12	1	0,12	4,47	0,28
Interação	0,00	1	0,00	0,01	0,94
Erro	0,03	1	0,03		
Total SS	0,15	4			

4.4 Experimento adicional: tempo de processo 4 minutos.

Considerando que a variação de massa dos filmes de PMMA, após o plasma de 2 minutos (1° e 2° FED), foi da ordem do erro de medida da balança utilizada (10^{-5} g), isto é, não significativa, decidiu-se realizar um experimento adicional dobrando o tempo de exposição. Somente uma das condições de processo (ponto central do 2° FED: 120 W e 1 torr) foi escolhida devido à pouca disponibilidade do equipamento de plasma naquela oportunidade.

Dois experimentos foram conduzidos com um tempo total de plasma de 4 minutos: um (amostra 4a) em duas etapas, com tempo de 2 minutos de plasma e em seguida mais 2 minutos nessa mesma amostra (4a) e o outro em etapa única (amostra 4b) com tempo de plasma de 4 minutos. No procedimento com a amostra 4a, entre um plasma de 2 min e o outro de 2 min, a amostra foi retirada e realizou-se uma limpeza do reator com plasma de O_2 durante 10 min. Desejou-se, assim, comparar os dois procedimentos (amostras 4a e 4b) quanto ao efeito da camada dielétrica, que é formada na polimerização por plasma sobre os eletrodos e as paredes da câmara. Esse efeito poderia influir na redução da eficiência do reator.

Os resultados das medidas de massa e das estimativas da espessura da camada fluorada, em relação ao tempo de processo, são apresentados na Tabela 4.16. A espessura foi calculada conforme procedimento descrito no Apêndice A.

A taxa de polimerização ou deposição por plasma foi determinada medindo-se a massa depositada por superfície de filme por unidade de tempo ($\mu\text{m}/\text{cm}^2 \cdot \text{min}$). Os dados de taxa de massa depositada encontram-se na Tabela 4.17.

Houve uma maior taxa de deposição, aproximadamente $7 \mu\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{min}$, nos primeiros 2 minutos de plasma (amostra 4a), diminuindo para $2,68 \mu\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{min}$ após 2 minutos. Isso pode estar relacionado com a espessura ou homogeneidade do filme, ou ainda ao material hidrofluorado polimerizado na superfície do filme (AREFI, F., 1992). A amostra 4a apresenta um valor médio de taxa de massa depositada de 4,83, para 4 min de

plasma, isto é, considerando as duas etapas com 2 min cada. Este valor é pouco superior (~5%) ao valor encontrado para a amostra 4b.

Tabela 4.16 - massas medidas e espessuras calculadas para amostras de PMMA processadas em diferentes tempos de plasma.

Amostras	Tempo de processo (min.)	Massa (g)	Área (cm ²)	Massa/área 10 ⁻⁵ (g/cm ²)	Espessura (μm)
4a	2	0,00026	18,64	1,39	0,08
4a	2 + 2	0,00036	18,64	1,93	0,12
4b	4	0,00027	14,67	1,84	0,11

O cálculo da área foi feito considerando apenas a área do topo das amostras.

Tabela 4.17 - taxa de massa depositada por plasma no PMMA, experimentos adicionais.

Amostras	Tempo de processo (minutos)	Taxa de massa depositada (μg/cm ² min)
4a	2'	6,97
4a	2' + 2'	2,68
4b	4'	4,59

As medidas de ângulo de contato da superfície do PMMA após 4 min de plasma não mostraram variações significativas com os resultados obtidos para 2 min de plasma. Como o ângulo de contato está relacionado com a camada mais externa, o aumento do tempo de processo não implicou em uma variação significativa desse ângulo. Isto é, provavelmente houve uma saturação de flúor na superfície (Tabela 4.18). Por outro lado, a deposição de massa apresentou maior variação com o aumento do tempo de plasma, como era esperado.

Tabela 4.18 - medidas de ângulo de contato dos filmes de PMMA após plasma (120 W, 1 torr).

<i>amostras</i>	<i>tempo de processo</i> <i>(minutos)</i>	<i>ângulo de contato</i> <i>(°)</i>
4	2	100 ± 1,9
4a	2 + 2	102 ± 0,7
4b	4	99 ± 0,6

Quanto aos resultados de espectroscopia FTIR-ATR, a análise estatística não determinou diferenças significativas nos valores das razões C=O/C-O (Tabela 4.19).

Tabela 4.19 - resultados das análises de FTIR-ATR, intensidade de absorção das bandas C=O/C-O

<i>amostras</i>	<i>tempo de processo</i> <i>(minutos)</i>	<i>razão</i> <i>C=O/C-O</i>
4	2	0,65
4a	2 + 2	0,79
4b	4	0,59

Os espectros na Figura 4.5 mostram que não houve variação das intensidades C=O e C-O com o aumento do tempo de processo. Isto talvez pode ser explicado pelo fato da camada fluorada ainda ser pouco espessa, aproximadamente 0,11 µm, quando comparada com a profundidade de análise da medida de FTIR-ATR, que é de 0,38 µm a 0,58 µm, prevalecendo as contribuições das bandas do PMMA.

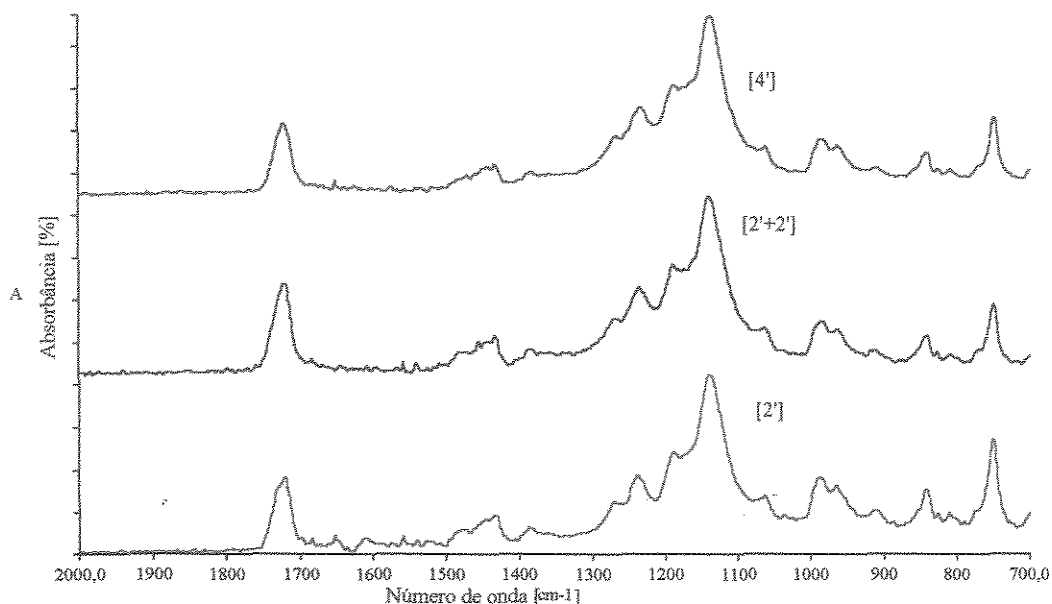


Figura 4.5 - espectros FTIR-ATR do PMMA após o plasma, tempos de 2, 2 + 2 e 4 minutos.

4.5 Análises de Microscopia de Força Atômica (AFM)

Análises de AFM foram realizadas para verificar a rugosidade dos filmes poliméricos após a fluoração (Figura 4.6). Observou-se uma altura média de 1,81 nm para a amostra original (filme PMMA) e 8,37 nm para a amostra fluorada na condição de 120 W e 1 torr (2 minutos), ou seja, um aumento da rugosidade de aproximadamente 5 vezes.

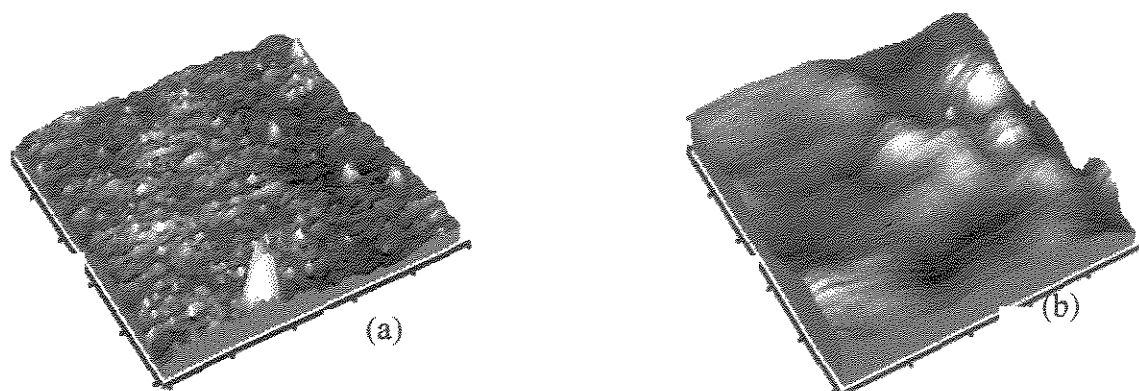


Figura 4.6 - análises de AFM: topografia (X, Y:0,10μm/div) PMMA original (a) e após o plasma (b)

A espessura do filme fluorado foi estimada em 0,11 μm (Tabela 4.16), isto é, cerca de uma ordem de magnitude maior que a média da altura da superfície topográfica da camada fluorada do filme. Essa rugosidade, 8,37 nm, pode ser aceitável para filme com espessura dessa ordem (0,11 μm). Camadas fluoradas mais espessas, por exemplo, de 1 μm poderiam apresentar uma maior relação entre espessura e rugosidade, provavelmente de até duas magnitudes.

4.6 Análises por Espectroscopia ESCA

A fluoração foi confirmada através de análises ESCA realizadas em duas amostras (2° planejamento) processadas nas condições de 0,5 torr e 150 W e 1,5 torr e 150 W. Somente duas das cinco amostras do 2° FED foram analisadas devido à alta demanda de uso do equipamento ESCA.

A Tabela 4.20 contém as quantidades de carbono fluorado e não fluorado, em porcentagens atômicas, medidas por ESCA.

Tabela 4.20 - resultados das análises ESCA de duas amostras do 2° FED.

<i>Espécies</i>	<i>amostra</i> <i>(0,5 torr e 150 W)</i>	<i>amostra</i> <i>(1,5 torr e 150 W)</i>
C1	2,06	4,39
C2	5,28	7,53
C3	13,14	14,67
CF	9,95	7,58
CF ₂	8,94	6,69
CF ₃	6,38	6,54
F	51,56	46,95

A quantidade de carbono total (C total) é obtida somando C1, C2, C3, CF, CF₂ e CF₃. Assim para a condição de 0,5 torr e 150 W o C total = 45,76 e para a amostra 5 é 47,4. As razões atômicas flúor/carbono (F/C), medidas na superfície da camada fluorada sobre o PMMA, estão listadas na Tabela 4.21

Tabela 4.21 - razões atômicas (F/C) das camadas fluoradas sobre o PMMA

razões atômicas	<i>amostra</i>	<i>amostra</i>
	(0,5 torr; 150 W)	(1,5 torr; 150 W)
F/C (C1s)	1,03	0,86
F/C total	1,13	0,99
(F/C total)/(F/C (C1s))	1,10	1,16

A amostra 4 apresenta uma razão F/C total maior que a razão F/C total da amostra 5, sendo, portanto mais rica em flúor. Pode-se considerar que há um átomo de Flúor para cada átomo de Carbono na superfície da camada fluorada medida na profundidade de análise do ESCA (dezenas de Å).

Os espectros ESCA são mostrados na Figura 4.7. As intensidades dos picos (energia de ligação) a 290,1 eV e 288,0 eV estão relacionadas com as ligações C-F e C-CF, respectivamente e são típicos de filmes PPFM, filmes de monômeros fluorados polimerizados por plasma conforme reportado por d'AGOSTINO (1990).

Os resultados das análises ESCA mostraram que a condição com pressão de plasma de 0,5 torr permitiu uma maior relação F/C que com 1,5 torr. Futuros experimentos deveriam investigar pressões abaixo de 0,5 torr na tentativa de obter filmes fluorados mais espessos.

Em trabalho precedente deste grupo, análises de ESCA mostraram uma razão F/C= 1,20 e F/C=0,97 para filmes poliméricos fluorados por plasma nas condições de 120 W por 2 min e 60 W por 10 min, ambas a 1torr, respectivamente (GLACON, V.M, 2003).

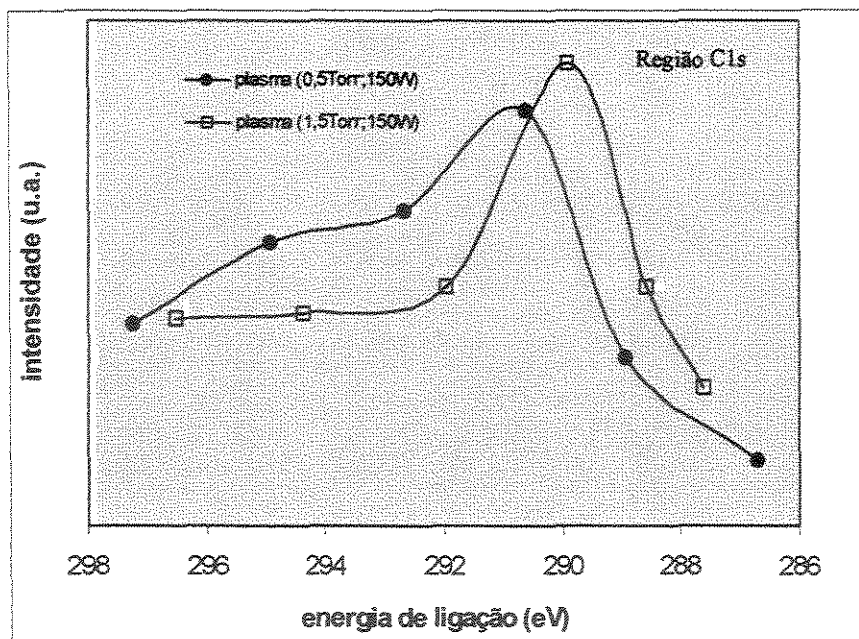


Figura 4.7 - espectro ESCA de amostras de PMMA após o plasma nas condições 0,5 e 1,5 torr – 150 W e 2 minutos.

É muito provável que o aumento da espessura (maior que $0,11 \mu\text{m}$) dos filmes poliméricos fluorados sobre PMMA, pode ser obtido investigando pressão de plasma $\leq 0,5$ torr e tempos superiores à 4 min, mantendo a potência constante (120W). Embora não tenha sido possível medir o índice de refração da camada de polímero parcialmente fluorado sobre o PMMA, sabe-se que o n de um polímero fluorado é inferior ao do PMMA (1,49), tendo sido medido (1,43) em processos semelhantes, quando um filme parcialmente fluorado sobre PMMA foi produzido com plasma de $\text{CF}_4 + \text{H}_2$, conforme descrito na sessão 2.2.1.1.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

Filmes de PMMA com espessuras de 60 μm foram produzidos por *spin-coating* utilizando uma solução (30% de sólidos) de MIBK e Xileno sobre um substrato de Silício. Esses filmes foram expostos ao plasma de CHF_3 (13,56 MHz) seguindo dois planejamentos fatoriais (2^2+1) em diferentes condições de pressão e potência.

Para o 1º planejamento (pressões do plasma de 1 a 2 torr, potências de 60 a 120 W e com tempo constante de 2 minutos) houve um aumento do ângulo de contato passando de 70,3° do PMMA original para 100,0°. No entanto, para a análise estatística não foi observada diferença significativa (95% de confiança) nas medidas para as condições de processo estudadas. Em relação às análises de FTIR-ATR observou-se uma redução da razão C=O/C-O em todas as condições, passando de 1,26 (PMMA original) para 0,65 (120 W e 1 torr), o que pode estar relacionado com a formação de uma camada fluorada reticulada sobre a superfície do PMMA.

Para o 2º planejamento (pressões do plasma de 0,5 a 1,5 torr e potências 90 a 150 W) verificou-se que pressão é um fator significativo (95% de confiança), aumentando o ângulo de contato quando a pressão está no nível mínimo (0,5 torr).

Em análises gravimétricas não se observou variação de massa (a 10^{-5} g) para as condições de processos estudadas, devido à reduzida área dessa amostras (18 cm^2). Um planejamento adicional foi realizado aumento o tempo de exposição ao plasma de CHF_3 (4 minutos), e assim, foi possível medir a massa do polímero fluorado depositado sobre o PMMA e como consequência determinar uma espessura de 0,11 μm . Medidas de ângulo de contato não variaram significativamente em relação aos tempos de 2 e 4 minutos, provavelmente porque as camadas fluoradas formadas mais externas apresentem saturação de átomos de flúor.

A camada de polímero fluorado deve apresentar um índice de refração menor que o PMMA, inferido pelo alto teor de flúor na superfície medido por XPS ($\text{F/C}=1,12$ e $\text{F/C}=0,99$ para as condições 0,5 torr e 150 W e 1,5 torr e 150 W, respectivamente).

Análises de Microscopia de Força Atômica mostraram um esperado, mas aceitável aumento da rugosidade na superfície dos filmes expostos ao plasma.

Com esses resultados conclui-se que o processo de polimerização por plasma de gás fluorado (CHF_3) mostrou ser viável para modificar a superfície de um filme de PMMA, depositando uma fina camada fluorada. Estas estruturas com diferentes índices de refração podem servir para construir dispositivos ópticos, como guias de ondas à base de PMMA.

CAPÍTULO 6

SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS

- ✓ Ampliar os estudos de polimerização por plasma, utilizando o gás CHF_3 , visando o aumento da espessura da camada fluorada através da exploração de variáveis de processo como pressão e tempo.
- ✓ Caracterização dos filmes fluorados através de técnicas de Elipsometria para determinação do índice de refração, Perfilometria para determinação de espessura e RBS - *Rutherford Backscattering Spectroscopy*, para determinação da profundidade dos átomos de flúor.
- ✓ Construção e caracterização óptica de um guia de onda planar.
- ✓ Comparar filmes poliméricos de poli metacrilato de metila obtidos através de soluções utilizando solvente como o Clorofórmio, MIBK, Xileno e a mistura MIBK + Xileno.
- ✓ Outros gases como $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_4$ poderiam ser empregados para obter uma maior taxa de polimerização e também a utilização de gases que não fossem prejudiciais ao ambiente.

CAPÍTULO 7

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AREFI, F., ANDRE, V., MONTAZER-RAHMATI, P., AMOUROUX, J. Plasma polymerization and surface treatment of polymers. *Pure & Appl. Chem.*, v.64, n.5, p.715-723, 1992.

ARRUDA, ANTONIO CARLOS SANTOS. *Desenvolvimento de um Processo de Corrosão de Polímeros por Plasma e sua Aplicação em Micromáquinas*. São Paulo: Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 2001, Dissertação (Mestrado).

ASKADSKII, A.A. Prediction of Physical Properties of Polymers, in *Polymer Yearbook 4*, ed R.A. Pethrick, Harwood Ac. Pbl., 93-147, 1987.

BARTOLI, J. R., MANSANO, R.D., VERDONCK, P., CARREÑO, M. N. Study of CF₄+H₂ Plasma Surface Fluorination of PMMA. In. 7th INTERNATIONAL CONFERENCE PLASTIC OPTICAL FIBRES & APPL., Berlin, 1998, p.59-66.

BIDERMAN, H. Polymer films prepared by plasma polymerization and their potential application. *Vacuum*, v.37, p.367-373, 1987.

BIEDERMAN, H., SLAVÍNSKÁ, D. Plasma polymer films and their future prospects. *Surface and Coatings Technology*, v.125, p. 371-376, 2000.

BINNING, G., QUATE, C. F., GERBER, CH. Atomic Force Microscopy. *Physics Review Letters*, v. 56, n.9, p. 930, 1986.

BORN, M., WOLF, E. *Principles of optics – electromagnetic theory of propagation interference and diffraction of light*. Pergamon Press, 1980

BREWIS, D.M. Surface Analysis and Pretreatment of Plastics and Metals. *Applied Science London*, 1982.

BRUNNER, S., RUCK, D. M., TINSCHERT, K., FRANK, W. F. X., KNODLER, B. Polymer based waveguiding structures obtained by ion beam irradiation at different energies. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, B 107, p. 333-336, 1996.

CAM-MICRO. Contact Angle Meter Model CAM- MICRO, Operating Manual, Tantec Inc., p. 1-18, 1996.

CARLOS, A. R. RIPPEL, M.M., GALEMBECK, F. Heterogeneidade Viscoelástica em Superfícies Poliméricas: contraste de Fase em AFM com Contato Periódico. Anais do 6º congresso Brasileiro de Polímeros/ IX International Macromolecular Colloquium, v.12, n.3, p.188-192, 2002.

CARLSSON, G.C.M., JOHANSSON, K.S., Surface modification of plastics by plasma treatment and plasma polymerization and its effect on adhesion. *Surface and Interface Analysis*, v.20, p.441-448, 1993.

CHAN, C-M., KO, T-M., HIRAOKA, H. Polymer surface modification by plasmas and photons. *Surface Science Reports*, v.24, p.1-54, 1996.

CHEN, K-S., YANG, M-R., HSU, S.T. Fabrication and characterization of fluorine-containing films using plasma polymerization of octafluorotoluene. *Materials Chemistry and Physics*, v. 61, p. 214-218, 1999.

CHO, J-S., KOH, S-K. Enhanced adhesion between polycarbonate substrates and tin-doped indium oxide films by ion-assisted reaction. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 175 177, p.505-510, 2001.

CHOL, H. W., WOO, H. J., HONG, W., KIM, J. K., LEE, S. K., EUM, C. H. Structural modification of poly (methyl methacrylate) by proton irradiation. *Applied Surface Science*, 169-170, p.433-437, 2000.

CLARK, D.T. Advances in ESCA applied to polymer characterization. *Pure & Appl. Chem.*, v.54, n.2, p.415-438, 1982.

COBURN, J.W., WINTERS, H.F. Plasma etching - a discussion of mechanisms. *J. Vac. Sci. Technol.*, 16(2), p.391-403, 1979.

d'AGOSTINO, R., CRAMAROSSA, F., FRACASSI, F., ILLUZZI, F. *Plasma Polymerization of Fluorocarbons*, In: *Plasma Deposition, Treatment, and Etching of Polymers*, Ed. R. d'Agostino, Academic Press, San Diego, 1990, 161 p.

d'AGOSTINO, R., COLAPRICO, V., FAVIA, P., FRACASSI, F., PALUMBO, F. Plasma deposition and plasma treatments of polymers for various applications. *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*, v.20, n. 1 e 2, p.41-45, 2001.

DOUCOURÉ, A., GUIZARD, C., DURAND, J., BERJOAN, R., COT, L. Plasma polymerization of fluorinated monomers on mesoporous silica membranes and application to gas permeation. *Journal of Membrane Science*, 117, p.143-150, 1996.

EMSLIE, C. Review Polymer Optical Fibres. *Journal of Materials Science*, v.23, p.2281-93, 1988.

FADDA, E., CLARISSE, C. Characterization of the surface modifications of conducting poly (3-octylthiophene) films by contact angle measurements. *Synthetic Metals*, v.72, p 99-103, 1995.

FELTRE, R. Química: Segundo grau. São Paulo: Moderna, 1977.

FERRARIA, A. M., SILVA, J. D. L., REGO, A. M. B. XPS studies of directly fluorinated HDPE: problems and solutions. *Polymer*, v.44, 7241-7249, 2003.

GLEN, R.M. Polymeric Optical Fibre. *Chemtronics*, v.1, p. 98-106, 1986.

GIACON, V. M., BARTOLI, J. R., ARASHIRO, E., CARREÑO, M. N., REGO, A. M. B. Modificação da Superfície de Filmes de PMMA via polimerização por plasma de CHF_3 . Anais do 7º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2003.

GIOZZA, F.W., CONFORTI, E., WALDMAN, F. Fibras Ópticas - Tecnologia e Projeto de Sistemas. São Paulo: McGraw-Hill do Brasil, 1991, 734 p.

HEEGER, A.J. Light emission from semiconducting polymers: light-emitting diodes, light-emitting electrochemical cells, lasers and white light for the future. *Solid State Communications*, v.107, n.11, p.673-679, 1998.

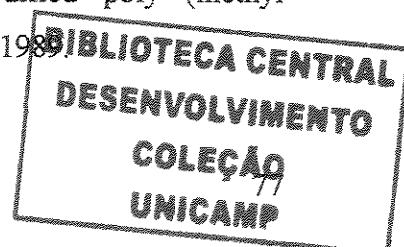
HOCHART F., LEVALLOIS-MITJAVILLE, J., JAEGER, R., GENGEMBRE, L., GRIMBLLOT, J. Plasma surface treatment of poly (acrylonitrile) films by fluorocarbon compounds. *Applied Surface Science*, v.142, p.574-578, 1999.

Horizontal ATR Acessory. Perkin Elmer, 1996.

HSIAO, R., CARR, J. Si/SiO₂ etching in high density SF₆/CHF₃/O₂ plasma. *Materials Science and Engineering*, B 52, p.63-77, 1998.

- INGLE, J. D., STANLEY, R. C. Spectrochemical Analysis, Practice-Hall International Ed., p.423-489, 1988.
- JOUANNET, D., PHAM, T-N., PIMBERT, S., LEVESQUE, G. Calorimetric study of fluorinated methacrylic end vinyl polymer blends:1. Binary systems: determination of miscibility domains and correlation of glass transition temperatures with blends composition to plastic optical fibre cladding. *Polymer*, v.38, n.20, p.5137-5147, 1997.
- KAINO, T., KATAYAMA, Y. Polymers for optoelectronics. *Polym. Eng. Sci*, v.29, n.17, p.1209-1214, 1989.
- KIM, J. H., KIM, E. J., CHOI, H. C., KIM, C. W., CHO, J. H., LEE, Y. W., YOU, B. G., YI, S. Y., LEE, H. J., HAN, K., JANG, W. H., RHEE, T. H., LEE, J. W., PEARTON, S. J. Evaluation of fluorinated polyimide etching processes for optical waveguide fabrication. *Thin Solid Films*, v.341, p.192-195, 1999.
- KLEIN, K. High. Thermal Stab. Coupl. Effic. Illum. Sys. PMMA-fibre, 3rd POF Conf., Tokohama, p. 35-39, 1994.
- KOIKE, Y. High bandwidht and low-loss POF, 1st Int. Conf. Plastic Optical Fibre & Appl., p. 15-19, 1992.
- KOIKE, Y. POF - from the past to the future. 7th International Plastic Optical Fibres Conference' 98, Berlin, International Committee of POF (ICPOF), 1998, p.1-8.
- KULISCH, J., FRANKE, H. Fabrication of lightguides in in-diffused bulk PMMA. *Applied Physics*, A50, p.425-430, 1990.
- LI, Y., CHEN, D., YANG, C. Sub-microns period grating couplers fabricated by silicon mold. *Optics & Laser Technology*, v.33, p.623-626, 2001.
- MAIA da COSTA M.E.H., FREIRE, F. L., JACOBSON, L. G., FRANCESCHINE, D., MARIOTTO, G., BAUMVOL, I. R. J. Fluorine incorporation into amorphous hydrogenated carbon films deposited by plasma-enhanced chemical vapor deposition: structural modifications investigated by X-ray photoelectron spectrometry and Raman spectroscopy. *Diamond and Related Materials*, v.10, p.910-914, 2001.
- MAGONOV, S. N., ELINGS, V., WHANGBO, V.H. Phase imaging and stiffness in tapping-mode atomic force microscopy. *Surface Science Letters*, 375, p.385-391, 1997.

- MANO, E.B., MENDES, L.C.** Introdução a polímeros. São Paulo: Edgard Blücher Ltda, 1999, 191 p.
- MEYERHOFER, D.** Characteristics of resist films produced by spinning. *J. Applied Physics*, v.49, p.3993-3997, 1978.
- MOROSOFF, N.** An introduction to plasma polymerization. In Plasma Deposition, Treatment, and Etching of Polymers, R. d'Agostino Ed., Academic Press, p.1-93, 1990.
- NETO, B. B, SCARMINIO, LS, BRUNS, R.E.** Planejamento e Otimização de Experimentos, Unicamp ed., 1995, 299 p.
- PARK, S-J., CHO, K-S., CHOI, C-G.** Effect of fluorine plasma treatment on PMMA and their application to passive optical waveguides. *Journal of Colloid and Interface Science*, v.258, p.424-426, 2003.
- PETRI, D.F.S.** Characterization of spin-coated polymer films. *J.Braz.Chem.Soc.*, v.13, n.5. p.695-699, 2002.
- RAGHAVAN, D., VANLANDIGHAM, M., GU, X., NGUYEN, T.** Characterization of heterogeneous regions in polymer systems using tapping mode and force mode atomic force microscopy. *Langmuir*, v.16, p 9448-9459, 2000.
- REFI, J.J.**, Fiber optical cable, a lightguide, AT&T Series, abc Teletraining Inc, 1991.
- SHI, F.F.** Recent advances in polymer thin films prepared by plasma polymerization synthesis, structural characterization, properties and applications. *Surface and Coatings Technology*, v.82, p.1-15, 1996.
- SINGH, G.K, SHARMA, V. K., KAPOOR, A., TRIPATHI, K. N.** Four layer polymeric mode polarization filter for integrated optics. *Optics & Laser Technology*, v.33, p.455-459, 2001.
- SILVERSTEIN, R.M. BASSLER, G. C.** Identificação espectrométrica de compostos orgânicos. Rio de Janeiro: LTC, 2000, 460 p.
- VARGO, T.G., GARDELLA, J.A.** Multitechnique surface spectroscopic studies of plasma modified polymers III. H₂O and O₂/H₂O plasma modified poly (methyl methacrylate)s. *Journal of Polymers Science*, v.27, n.4, p.1267-1286, 1989.



WINZELL, T., ANAND, S., MAXIMOV, I., SARWE, E-L., GRACZYK, M., MONTELIUS, L., WHITLOW, H. J. Scanning probe microscopy characterization of masked low energy implanted nanometer structures. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, B 173, p.447-454, 2001.

WHITE, V., GHODSSI, R., GREGORY, F., HERDEY, C., LIU, H., DENTON, D. D., MCCAUGHAN, L. A new method for producing graded index PMMA waveguides. *IEEE Photonics Technology Letters*, v.7, n.7, p. 772-773, 1995.

YEKTA-FARD M., PONTER, A.B. Factors affecting the wettability of polymer surfaces. *Journal of Adhesion Science and Technology*, v.6, p.253-277, 1992.

APÊNDICE A

A1.Procedimento para o cálculo da espessura do filme de PMMA:

Mediu-se a massa das lâminas de silício (lâminas 1, 2 e 3) antes do processo de *spin-coating* (m_s). Após esse processo, tem-se: lâmina de silício + filme de PMMA (m_t). Com essas massas obtém-se a massa do filme de PMMA (m_{fp}).

Sendo:

$$m_t = m_s + m_{fp} \quad (a1)$$

$$m_{fp} = m_t - m_s \quad (a2)$$

Onde: m_s = massa da lâmina de Silício (g); m_t = massa total (lâmina de Silício + filme de PMMA) (g); m_{fp} = massa do filme de PMMA (g).

A equação a3 representa a massa específica do filme de PMMA (ρ_{fp}), que é 1,19 g/cm³.

$$\rho_{fp} = \frac{m_{fp}}{v} \quad (a3)$$

O volume (v) é dado por:

$$v = A_f * e \quad (a4)$$

onde: A_f é a área do filme; e é a espessura do filme de PMMA.

Substituindo a equação a4 em a3, tem-se:

$$\rho_{fp} = \frac{m_{fp}}{A_f * e} \quad (a5)$$

Assim,

$$e = \frac{m_{fp}}{A_f * \rho_{fp}} \quad (a6)$$

Portanto para a obtenção da espessura do filme polimérico, deve-se calcular a área referente a esse filme.

A1.1 Procedimento para o cálculo da área (A) do filme:

Mediu-se a massa de um pedaço de papel de mesma área da lâmina de silício. Com a densidade aparente do papel (75g/m^2) fornecida pelo fabricante e confirmada através da gravimetria e a massa do papel, calculou-se a área do papel (A_p) que é a mesma área do filme polimérico (A_f).

Para o papel:

$$\rho_{ap} = \frac{m_p}{A_p} \quad (a7)$$

Onde: ρ_{ap} = densidade aparente do papel; m_p = massa do papel; A_p = área papel

Com isso, obtém-se a espessura do filme polimérico. Esse procedimento foi repetido para as outras duas lâminas.

A2. Procedimento para o cálculo da espessura do filme fluorado:

Após o corte das lâminas mediu-se a massa das amostras e em seguida estas foram colocadas no reator para o processo de fluoração.

A seguir a massa dessas amostras foi medida novamente:

$$m_T = m_a + m_f \quad \Rightarrow \quad (a8)$$

$$m_f = m_T - m_a \quad (a9)$$

onde:

Onde: m_T é massa total; m_a é massa da amostra (lâmina de Silício + filme de PMMA); m_f é a massa do filme fluorado

O procedimento para encontrar área da respectiva amostra foi o mesmo descrito no item A1.1, com o acréscimo do efeito da fluoração lateral da lâmina (espessura).

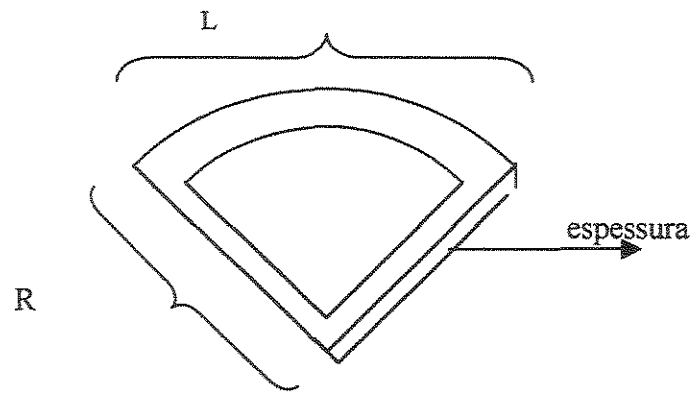


Figura A1 - esquema da amostra indicando a espessura da lâmina de Si

O efeito de borda foi calculado utilizando as equações (a10 e a11).

$$l = \frac{2\pi R}{4} \quad (a10)$$

$$R = \frac{\phi}{2} \quad (a11)$$

Onde: ϕ - diâmetro, 75 mm

Portando o efeito de borda (eb) é obtido pela equação (a12):

$$eb = 2 * e * R + 1 * e * l \quad (a12)$$

onde e é a espessura do filme de PMMA mais a espessura da lâmina de silício, que é de aproximadamente 500 μm (Tabela A1).

Não considerando o efeito de borda, há um erro de aproximadamente 4% no valor da espessura dos filmes fluorados.

A densidade do filme fluorado foi estimada através de uma média das densidades de polímeros parcialmente fluorados, como o PVF (fluoreto de polivinila) e o PVDF (poli fluoreto de vinilideno). O valor encontrado foi 1,67 g/cm^3 .

As lâminas de Silício apresentaram espessuras de 413,5 μm , medidas por gravimetria.

Tabela A1 - resultados de espessuras obtidos por micrometria (lâminas de silício + filme de PMMA)

<i>Lâmina1</i>		<i>Lâmina2</i>		<i>Lâmina3</i>	
centro	borda	centro	borda	centro	borda
476	480	481	493	475	498
477	488	482	498	476	502
478	502	482	502	475	487
476	490	485	488	477	491
476,8 \pm 1,0	490,0 \pm 9,1	482,5 \pm 1,7	495,3 \pm 6,1	475,8 \pm 1,0	494,5 \pm 6,8

APÊNDICE B

Espectros FTIR/ATR:

1° Planejamento Experimental

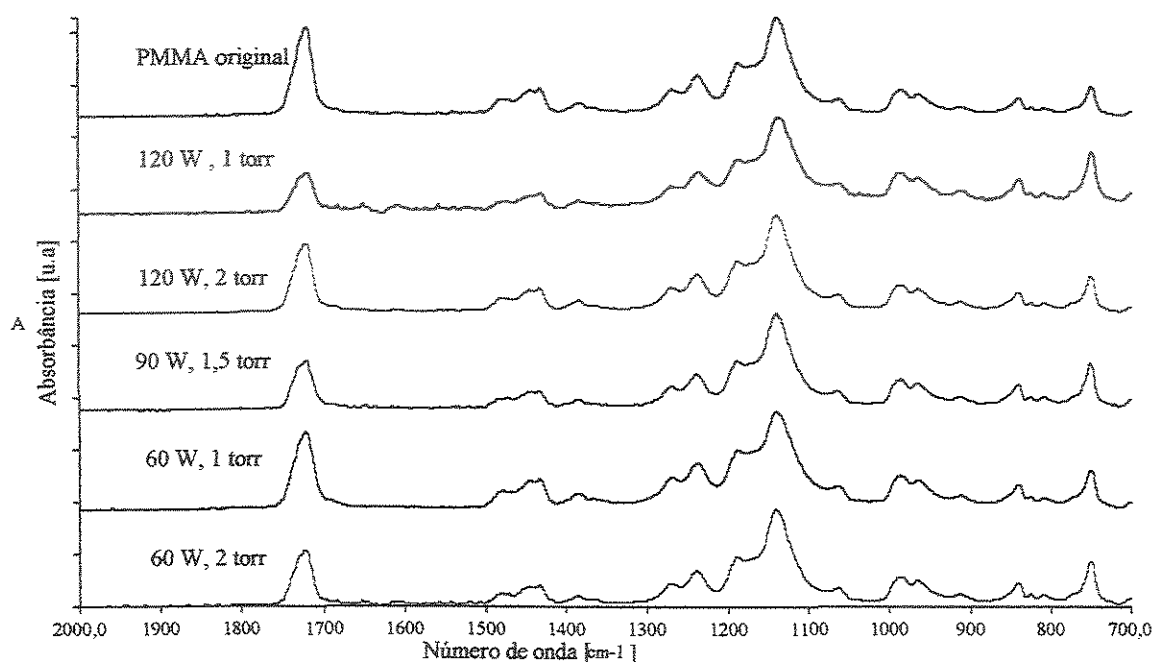


Figura B1 - espectros de FTIR/ATR de amostras do 1°FED e amostra original de PMMA

2º Planejamento Experimental

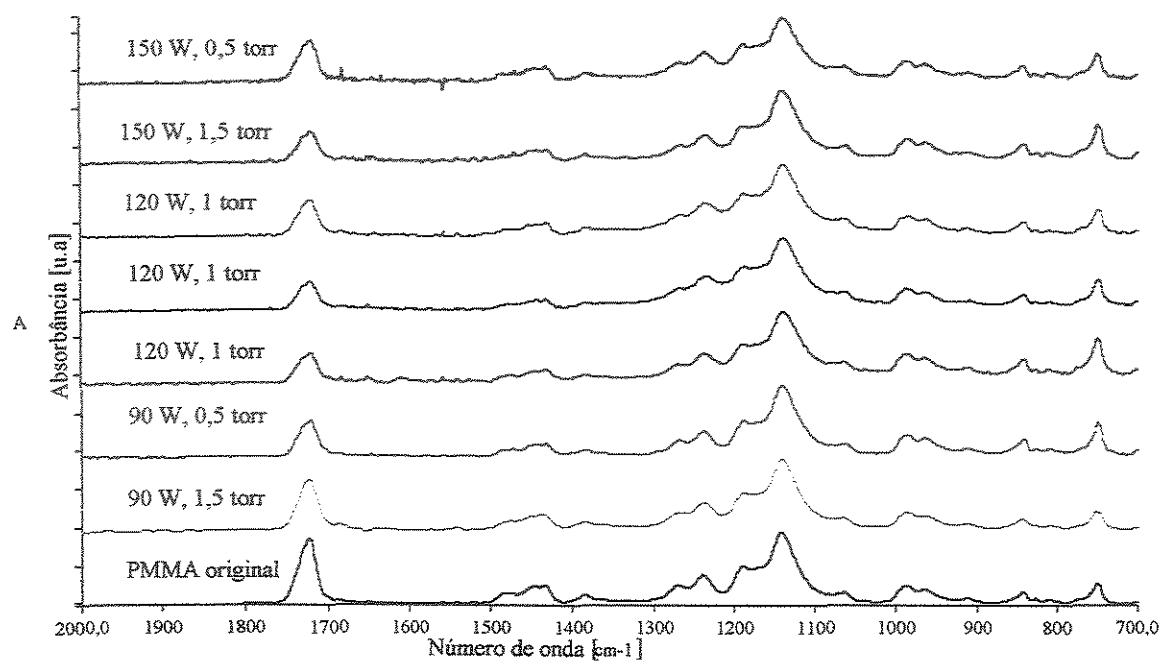


Figura B2 - espectros de FTIR/ATR de amostras do 2º FED e de amostra original de PMMA